

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio del sistema molibdato-tiocianato**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Antonio Cobo Guzmán**

**Madrid, 2015**

**Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias**

**Sección de Químicas**



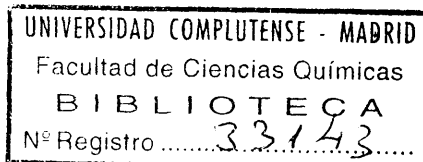
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322351239

T1  
32  
03

**ESTUDIO DEL SISTEMA MOLIBDATO - TIOCIANATO**



6342386

**Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.**

**por**

**Diciembre de 1964**

**Antonio Cobo Guzman**

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Madrid.

Agradecemos al Prof. Dr. D. Fernando Burriel Martí, Jefe de dicho Departamento por sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradecemos asimismo al Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Investigador Científico, su dirección constante en el proyecto y realización de este trabajo.

Igualmente manifestamos nuestro agradecimiento a todos los compañeros del laboratorio.

## INDICE

### CAPITULO PRIMERO

INTRODUCCION . . . . .	10
1a) Consideraciones generales acerca de la química del molibdeno. . . . .	10
1b) Comentario sobre las investigaciones de los complejos molibdeno-tiocianato . . . . .	12
1c) REVISION BIBLIOGRAFICA . . . . .	13
1c <sub>1</sub> ) Estudio de reductores . . . . .	13
1c <sub>2</sub> ) Estudio de los complejos del molibdeno con tiocianato. . . . .	16
1c <sub>3</sub> ) Valoraciones de molibdeno . . . . .	18
1c <sub>4</sub> ) Determinaciones polarográficas de molibdeno	21

### CAPITULO SEGUNDO

PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	25
2a) APARATOS UTILIZADOS. . . . .	26
2b) REACTIVOS. . . . .	27
ESTUDIO CUALITATIVO . . . . .	28

2c)	REDUCCION DEL ANION MOLIBDATO. . . . .	28
2c <sub>1</sub> )	Reducción con aluminio. . . . .	30
2c <sub>2</sub> )	Reducción con cinc o su amalgama. . . . .	32
2c <sub>3</sub> )	Acción del sulfito. . . . .	32
2c <sub>4</sub> )	Reducción con tiosulfato. . . . .	33
2c <sub>5</sub> )	Reducción con sulfato ferroso. . . . .	33
2c <sub>6</sub> )	Reducción con cloruro estannoso . . . . .	34
2c <sub>7</sub> )	Reducción con sulfato de hidrazina. . . . .	35
2c <sub>8</sub> )	Reducción con mercurio. . . . .	35
2c <sub>9</sub> )	Reducción con molibdeno trivalente. . . . .	35
2d)	REDUCCION DEL ANION MOLIBDATO Y ADICION POSTE- RIOR DE TIOCIANATO . . . . .	36
2d <sub>1</sub> )	Aluminio. . . . .	37
2d <sub>2</sub> )	Cinc o amalgama de cinc . . . . .	38
2d <sub>3</sub> )	Sulfato de hidrazina. . . . .	38
2d <sub>4</sub> )	Tiosulfato. . . . .	38
2d <sub>5</sub> )	Sulfato ferroso . . . . .	39
2d <sub>6</sub> )	Mercurio. . . . .	40
2e)	FORMACION INICIAL DEL COMPLEJO MOLIBDENO (VI)- TIOCIANATO Y POSTERIOR ADICION DEL REDUCTOR. . . . .	41
2e <sub>1</sub> )	Mercurio . . . . .	41
2e <sub>2</sub> )	Arsenito. . . . .	42
2e <sub>3</sub> )	Ferrocianuro. . . . .	42
2e <sub>4</sub> )	Nitrato mercurioso. . . . .	42
2e <sub>5</sub> )	Cloruro mercurioso. . . . .	43

2e <sub>6</sub> )	Acido fórmico . . . . .	45
2e <sub>7</sub> )	Tiosulfato. . . . .	45
2e <sub>8</sub> )	Tiocianato. . . . .	45
ESTUDIO CUANTITATIVO . . . . .		48
2f)	ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO AMARI <u>LLO</u> DE MOLIBDENO (VI)-TIOCIANATO . . . . .	48
2f <sub>1</sub> )	Estudios espectrofotométricos manteniendo constante la acidez . . . . .	51
2f <sub>2</sub> )	Estudios espectrofotométricos con concentra <u>ción</u> de tiocianato variable . . . . .	55
2f <sub>3</sub> )	Estudios espectrofotométricos con concentra <u>ción</u> de molibdato variable. . . . .	62
2f <sub>4</sub> )	Estudios espectrofotométricos variando la acidez. . . . .	65
2f <sub>5</sub> )	Estudio comparativo de la influencia del á <u>ci</u> de y del tiocianato en la formación del complejo. . . . .	72
2g)	ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO MOLIB <u>D</u> ENO (V)-TIOCIANATO. . . . .	73
2g <sub>1</sub> )	Estudio espectrofotométrico de la redución con tiocianato. . . . .	81
2h)	ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO Y TIO- CIANATO. . . . .	93
2h <sub>1</sub> )	Influencia de la acidez . . . . .	94
2h <sub>2</sub> )	Estudio de la valencia del molibdeno en ca- da caso . . . . .	100

2h <sub>3</sub> ) Determinaciones de tiocianato . . . . .	111
21) APLICACION DE LA POLAROGRAFIA. . . . .	118
21 <sub>1</sub> ) Análisis polarográfico del sistema molibdato-tiocianato en medio sulfúrico. . . . .	118
21 <sub>2</sub> ) Análisis polarográfico de los productos de reducción del molibdato . . . . .	124
2j) APLICACIONES ANALITICAS. . . . .	126
2j <sub>1</sub> ) Reacción para el reconocimiento del ión mercurioso . . . . .	126
2j <sub>2</sub> ) Aplicaciones de la reducción con ion mercurioso . . . . .	127
2j <sub>3</sub> ) Aplicación de la reducción con sulfato ferroso . . . . .	132
2j <sub>4</sub> ) Precipitación del sulfuro de molibdeno. . . . .	135
2j <sub>5</sub> ) Valoración polarográfica de molibdeno en aceros . . . . .	136

### CAPITULO TERCERO

DISCUSION DE DATOS Y RESULTADOS. . . . .	138
3a) Discusión de la gráfica I. . . . .	139
3b) Discusión de la gráfica II . . . . .	141
3c) Discusión de la gráfica IV . . . . .	154
3d) Discusión acerca de la gráfica VIII. . . . .	155
3e) Discusión de las gráficas XIII . . . . .	156
3f) Discusión de las valoraciones volumétricas . . . . .	158
CONCLUSIONES . . . . .	160
BIBLIOGRAFIA. . . . .	166

## INDICE DE FIGURAS

Figura I - Densidad óptica en función de las concentra- ciones de molibdato y tiocianato. . . . .	53
Figura II- Densidad óptica en función de la concentra- ción de tiocianato (Concentración de ácido 0,2N, concentración de molibdato 0,02M) . . .	57
Figura III- Densidad óptica en función de la concentra- ción de tiocianato (Concentración de ácido 0,2N, concentración de molibdato 0,10M) . . .	61
Figura IV- Densidad óptica en función de la concentra- ción de molibdato . . . . .	64
Figura V - Densidad óptica en función de la concentra- ción del ácido (Concentración de tiocianato 0,1M, concentración de molibdato 0,10M) . . .	67
Figura VI- Densidad óptica en función de la concentra- ción del ácido. (Concentración de tiocianato 0,05M). . . . .	69
Figura VII- Densidad óptica en función de las concentra- ciones del ácido y tiocianato . . . . .	71



Figura VIII-	Comparación entre la densidad óptica en función de la concentración del ácido y la densidad óptica en función de la concentración del tiocianato . . . . .	74
Figura IX -	Espectro de absorción del molibdeno reducido con tiocianato (Concentración inicial del mismo 0,04M). . . . .	85
Figura X -	Espectro de absorción del molibdato reducido con tiocianato (Concentración inicial del mismo 0,09M) . . . . .	86
Figura XI -	Espectro de absorción del molibdato reducido con tiocianato (Concentración inicial del mismo 0,12M) . . . . .	87
Figura XII-	Densidad óptica del molibdato reducido con tiocianato en función de la concentración del tiocianato . . . . .	89
Figuras XIII-	Curvas de valoración acidimétrica de molibdato y tiocianato. . . . .	99
Figura XIV-	Densidad óptica del complejo molibdato-tiocianato reducido con nitrato mercurioso en función de la concentración del mercurio . . . . .	129
Figura XV -	Estudio espectrofotométrico de la reducción del complejo molibdato-tiocianato. . . . .	131
Figura XVI-	Densidad óptica del complejo molibdato-tiocianato reducido con sulfato ferroso . . . . .	134

**Figura XVII - Curvas teóricas de variación continua de  
los complejos de índice 4 y 6 . . . . . 143**

## CAPITULO PRIMERO

### INTRODUCCION

#### 1a) Consideraciones generales acerca de la química del molibdeno

Sabido es que el molibdeno actúa con -  
las valencias positivas dos, tres, cuatro, cinco y -  
seis, y que muchos de sus compuestos son coloreados, -  
sobre todo en las valencias inferiores. De todas las  
valencias, la seis es la más importante y suele dar,  
a diferencia del cromo, compuestos incoloros, no es -  
muy oxidante normalmente y es la más estable. Las de-  
más valencias son reductoras. En valencia seis, el mo-  
libdeno no existe libre como  $\text{Mo}^{6+}$  sino en forma de com-  
plejo, como por ejemplo  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$

$\text{MoO}_3$  ,  $\text{MoO}_2^{2+}$  , y  $\text{MoO}_4^{4+}$  . El paso de una forma a otra - es función de la concentración de iones hidrógeno, como por ejemplo



Está muy acusada la tendencia a formar poliacidos consigo mismo (isopoliacidos) y con otros ácidos como el fosfórico, arsénico, silícico y germánico (heteropoliacidos). Esta capacidad del molibdeno de formar poliacidos dificulta en ciertos casos la interpretación de algunos resultados y en este mismo capítulo se exponen más adelante las hipótesis y teorías sobre la fórmula del poliacido según las condiciones, pH naturaleza de otros iones presentes en la solución, fenómenos de hidrólisis, etc.

Las otras valencias son coloreadas y sensibles, en ciertas condiciones, a la hidrólisis, dando otros iones de constitución diferente que pueden tener distinto color y aun distinta valencia. También es importante el azul de molibdeno, que como se indica en el apartado de revisión bibliográfica (10) ha sido objeto de diversos estudios actuales.

Como existen varias valencias, habrá un equilibrio redox entre todas ellas, el cual está desplazado, como ya se ha dicho, hacia la valencia 6+ nor

malmente, salvo en los casos que existan iones capaces de complejar y estabilizar algunas de las valencias menores. Por eso hemos dividido este estudio en secciones que tratan de los fenómenos redox del molibdeno en ausencia o presencia de tiocianato que es el agente complejante que nos ocupa en el presente trabajo. La reducción del ión molibdato debe efectuarse en medio ácido. Se discutirá más adelante la influencia de la fuerza y naturaleza del ácido.

1b) Comentario sobre las investigaciones de los complejos molibdene-tiocianato

Realmente no hay mucho investigado sobre este tema. El complejo amarillo casi ni es nombrado por los autores, y algunos, muy pocos, se limitan a indicar que el molibdeno (VI) da color amarillo con el tiocianato. No es de extrañar, por tanto, que en el apartado siguiente de revisión bibliográfica no se le nombre. Por otra parte, la posibilidad de hidrólisis complica su estudio y crea dificultades para saber cuántos iones tiocianatos tiene ligados. Además, el propio tiocianato puede reducir al molibdeno y si no se toman precauciones se puede tener molibdeno en otra valencia y los cálculos sobre las concentraciones pueden ser incorrectos.

Respecto a la coloración roja de molibdeno con el tiocianato, podemos decir que se usa como medio de identificación o bien de determinación colorimétrica de molibdeno. Pero son así mismo muy pocos los autores que se ocupan de estudiar cuantitativamente la fórmula de estos complejos rojos en solución.

## 10) REVISION BIBLIOGRAFICA

### 10<sub>1</sub>) Estudio de reductores

El molibdeno forma, como el cromo, muchos compuestos coloreados, unos son sales sencillas de valencias inferiores y otros complejos; lo cual abre al campo de la investigación muchas posibilidades de estudio tanto cualitativo como cuantitativo. Como cualitativo el color más importante es el denominado azul de molibdeno, sobre el cual los autores dan diversas opiniones y teorías. Existe acuerdo en que es un compuesto coloidal y que su estado de oxidación está entre 5 y 6. Pero en lo que no hay acuerdo es en qué proporción entra cada una de las valencias. Treadwell (1) da una fórmula aproximada  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . Clausen (2) da como valencia media del molibdeno 5,67, Schirmer (3) da la fórmula  $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 6$  hasta 14). Pierre Souhay (4) da la fórmula  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Mo}_4\text{O}_{18}$  en la que los dos

molibdenos primeros tienen valencia cinco y los otros cuatro valencia seis. Sin embargo con toda esta incertidumbre, el azul de molibdeno es una forma que se emplea para determinar el molibdeno y aquellos aniones - que forman heteropoliácidos como fósforo, arsénico, germanio, etc. Por eso no es extraño ver trabajos recientes en que los autores proponen el empleo de los más variados reductores para mejorar el método. Katsu Tanaka (5) emplea la hidrazina para formar el azul de molibdeno a partir de ácido arsenomolibdico, y posterior determinación de arsénico. Kristaleva (6) utiliza ácido ascórbico para la determinación de fósforo. Para este mismo propósito Kasukawa (7) propone el uso de la resorcina, etc. Otros, incluso como Campbell (8) observan la perturbación de ciertos elementos como bismuto, y aprovecha para determinar este elemento, o también para determinar el poder reductor de un compuesto como hizo Schriever (9). El azul de molibdeno se ha usado - como autoindicador en el método de Callahan (10) de valoración con sulfato cérico.

La reducción de molibdato del estado - exavalente a pentavalente ha sido estudiado por muchos autores, para luego ser empleada con diversos fines. El sulfato de hidrazina lo emplea Teru Yuasa (11) para estudiar la formación del molibdeno (V) amarillo o a-

gúl y luego estudiar la ley de Beer aplicada al compuesto amarillo. Otros la usan como paso previo para valoración posterior, como Headridge (12) o Lassner (13 y - 14) y Scharf que valoran con complexona. O también para ser valorado espectrofotométricamente, con adición posterior de otro reactivo, como la 8-hidroxiquinoleína, - en el método de Busev (15) y Fang Chang o el ácido 8-hidroxiquinoleín 5-sulfónico de los mismos autores (16).

Entre otros reductores, Grubitsch (17) y colaboradores utilizan la plata en medio clorhídrico, - para luego valorar con sulfato cérico o dicromato. Estos mismos autores cambiando las condiciones utilizan el mismo reductor para reducir al molibdato a valencia tres.

También se ha estudiado con diversos fines, la reducción a los estados de valencia cuatro y - tres. Farah y Mikhail (18) utilizan para el paso a molibdano (III) la reducción electrolítica o el mercurio en medio fuertemente clorhídrico, para emplearlo despues para valorar ciertos agentes oxidantes. Hegedus - y Gyn Li utilizan amalgama de cinc o cátodo de plomo y discuten el empleo del clorhídrico y sulfúrico, por valoración posterior.



1c<sub>2</sub>) Estudio de los complejos del molibdeno con tiocianato

La formación de un color rojo de complejo molibdeno-tiocianato es el método colorimétrico usual de determinación de molibdeno. Casi todos los autores coinciden en que la valencia del molibdeno es cinco, pero en lo que no hay acuerdo es en la fórmula. En la parte experimental de esta memoria se exponen las dificultades halladas en nuestro laboratorio. Por eso no es de extrañar que los autores propongan diversos reductores, y muchos prefieren extraer con disolventes orgánicos y además estudian las interferencias más frecuentes como wolframio, hierro, vanadio, cromo, níquel, cobalto, etc.

En el párrafo anterior 1c<sub>1</sub>) se ha nombrado al ácido ascórbico, reductor aquí empleado por Lazarev (21). Este autor observa que los iones cloruro, vanadio, cromo y níquel no interfieren y sí el wolframio y niobio que se pueden enmascarar o precipitar fácilmente. Sadzhaya (22) utiliza ácido dihidroximaléico en alcohol etílico para reducir la solución sulfúrica de molibdato y tiocianato a los que añade cloruro férrico que actúa como catalizador y finalmente extrae con alcohol butílico o amílico. Soto (23) y colaboradores estudian la metilisobutilcetona como medio para ex

traer diversos complejos de tiocianato en medio clorhídrico, con cationes como cobalto, hierro, wolframio, - etc. Al molibdeno le reducen previamente con hidrazina y luego llegan a extraer el 99,9%. Chatterjee (24) emplea cloruro de estaño y éter con los fines ya reseñados. El citado autor no encuentra interferencia en el hierro, aunque sí la encuentra en cantidades grandes de silicio. Goward (25) usa el acetato de butilo como extrayente. En esta operación el wolframio interfiere. Gallego (26), en un trabajo aplicado a suelos y rocas utiliza cloruro estannoso en presencia de hierro y extrae con la mezcla tetracloruro de carbono-acetato de amilo a partes iguales. Podberezskaya (27) empleando el cloruro de estaño, observó que el color está disminuido por la presencia de ión aluminio, y que este ión no interfiere si se emplea como reductor la tiourea. Por todo esto los autores fijan condiciones muy estrechas y como se ha visto en el último (27), la interacción del aluminio, en este caso, depende del reductor empleado. El método del cloruro de estaño elimina la posible interferencia del hierro, porque reduce al catión férrico, reacción que según Nishida (28), está catalizada por el propio molibdeno, en valencia seis, lo cual aprovecha para determinar molibdeno. Por todas estas interferencias que pudieran traer el empleo de uno u otro reductor Reznik (29) prescinde de reductores,

utilizando el propio tiocianato como reductor, reacción catalizada por el ión cobre, si bien lo aplica a la determinación de cobre. Por el contrario aquí el hierro interfiere fuertemente. El mismo autor (30), en otro trabajo ahora aplicado a molibdeno, observa la interferencia de manganeso, el cual precipita como bióxido y sigue operando con el mismo sulfato de cobre como catalizador. En otro trabajo, el autor (31) observa la diferencia de comportamiento de los complejos de hierro y molibdeno frente a la temperatura y observa que el del hierro a partir de 60° se destruye en poco tiempo, el de molibdeno resiste la alta temperatura, y elimina por tanto la interferencia del hierro, operando a dicha temperatura.

### 10<sub>3</sub>) Valoraciones de molibdeno

Los métodos de valoración de molibdeno por medio de un ácido o una base se han basado en una reacción por desplazamiento. Pero la capacidad del molibdeno para formar poliacidos puede complicar los resultados. Lazarev (32) valora molibdatos potenciométricamente con un ácido, método más sencillo y rápido que el de reducir con amalgama de bismuto. Aunque se añada manitol o glicerina no se mejoran muchos los resultados Rao (33) por su parte, mediante medidas de conductividades y pH estudia la formación de polimolibdatos, a

partir de molibdato sódico y un ácido. En un primer trabajo estudia la formación de tetramolibdatos o examolibdatos según se emplee clorhídrico o nítrico, con los que luego se forman polimolibdatos de mayor magnitud molecular y acaba precipitando ácido molíbdico libre. El mismo autor (34), en otro trabajo muy similar observó que con ácido sulfúrico inicialmente el ión - sulfato retarda la formación de polimolibdato y que - el ácido fosfórico es inefectivo para la formación de polimolibdato. Yatsimirskii (35) observa que a pH mayor que 6 no hay polimerización, y que se forman compuestos  $(H MoO_4)_{n-1} MoO_4^{(n+1)-}$  o  $H_2MoO_4)_n$  dependiendo de que el pH sea mayor o menor que 4. Operando a la inversa, Chari (36) observa que el paramolibdato se degrada a ortomolibdato por la acción del hidróxido potásico o amónico cuando el pH alcanza un valor entre 5 y 7. En un trabajo posterior, el autor (37), observa que con una dilución muy grande también hay degradación y que el ácido monomolíbdico se valora como ácido fuerte en una sola etapa.

Otro modo de valorar el molibdeno es aplicando las valoraciones redox. Busev y Gin Li (38) valoran el molibdeno en valencia seis, en medio clorhídrico y en presencia de tiocianato con sales cromosas, utilizando un electrodo indicador de platino. El cación cromoso reduce en dos etapas al molibdeno de -

valencia seis a cinco en la primera y a tres en la segunda. El tiocianato perturba ambos saltos de poten-- cial, el primero porque reduciendo algo de molibdeno y dando una cifra inferior por tanto y en el segundo porque el tiocianato consume algo de catión cromoso - para pasar a sulfhídrico y por tanto la cifra es alta. Los mismos autores (39) valoran el molibdato con mo- libdeno trivalente en medio fuertemente clorhídrico u tilizando el método potenciométrico. En este trabajo no se encuentran interferencias por parte de los áci- dos silícico, tartárico y cítrico y no muy grande por parte del fosfórico y bórico. El níquel, cobalto y a- luminio entre otros no interfieren, y es fácil evitar la interferencia del wolframio. En cambio sí interfiere vanadio, uranio, hierro y cobre. Gopala Rao (40) valora en medio clorhídrico potenciométricamente el - molibdeno en valencia cinco con sulfato férrico a 95°. El mismo autor (41), opera a la inversa y valora el - molibdeno (VI) con sulfato ferroso en medio fosfóri- co reacción interferida por uranio (VI), cromo (VI) y vanadio (V), y en otro trabajo, el mismo autor (42) va lora simultáneamente, vanadio (V), uranio (VI) y mo- libdeno (VI). No se encuentra interferencia en el wol- framio (VI) M. Suryanarayana (43) y el mismo Gopala Rao valoran en medio clorhídrico, el molibdeno (V) - con dicromato utilizando difenil-bencidina o ácido N-

-fenilantranílico como indicador. Seetamaraju Sagi -  
(44) y Bopala Rao valoran molibdeno (V) y uranio (IV)  
con sulfato cérico usando rodamina 6G como indicador -  
fluorescente.

#### 10<sub>4</sub>) Determinaciones polarográficas de molibdeno

Estas determinaciones son posibles en -  
muchos casos debido a que en polarografía el molibdeno  
puede dar dos o más ondas y así ciertos elementos que  
pueden perturbar a una onda es muy difícil que pertur-  
ben también a la otra. También como sucede con los o-  
tros métodos descritos en los párrafos anteriores los  
autores en algunos casos ponen en juego la formación -  
de poliácidos y el empleo previo de reductores.

Hahn estudia el ácido molibdosilícico,  
para aplicarlo a determinar silicio. El autor estudia  
los efectos de temperatura y relación de silicio a mo-  
libdeno. A pH 1 extrae con metiletilcetona y luego tra-  
baja a pH 2,5 en tampón cítrico-citrato utilizando un  
alquilarilsulfonato como supresor de máximos. Grasshoff  
(46) por un procedimiento parecido aprovecha para de-  
terminar el mismo silicio en aleaciones de aluminio.  
Grassoff (47) y Hahn siguiendo una línea parecida estu-  
dian luego el germanio. También usan citrato y metile-  
tilcetona, juntamente con el tampón acético-acetato y

cloruro sódico a pH 2,0. En otro trabajo Hahn y Wagenknecht (48) estudian la determinación de silicio, germanio, fósforo y arsénico a pH 2-2,5 en tampón glicina-citrato. Los mismos Grasshoff (49) y Hahn estudiaron el comportamiento del molibdeno a pH 1,6-5,1 en un electrolito conteniendo cloruro potásico y observaron que se formó ácido examolibdico, el cual se reduce a molibdeno de valencia tres. En medio ácido nítrico el molibdeno se reduce a valencia cuatro. Se opera a pH 2 y los elementos como hierro, cromo, cadmio y níquel se pueden precipitar en este medio y los elementos - que formen complejos con citrato tienen potenciales más negativos. Finalmente, los que pueden formar heteropoliácidos, como son el silicio, fósforo, arsénico y germanio no interfieren. Por tanto, en otro trabajo los autores (50) aprovechan el medio cítrico para determinar el molibdeno en aceros. Manning (51), Ball y Menis utilizan el ácido nitrilotriacético como electrolito de fondo, en el cual el molibdeno da cuatro ondas a pH 3, no encontrando ninguna a pH 7 o más. Holten (52) determina molibdeno en rocas y minerales, previa fusión alcalina, utilizando finalmente el ácido perclórico como solución de fondo. Kawahara (53) utiliza ácido fosfórico como medio. en el que el molibdeno da tres ondas y estudia la posibilidad de determinarle juntamente con wolframio, titanio y niobio, va-

riando la concentración del ácido. También se ha empleado el AEDT en tampón acetato a pH 4,5, por Habrocetl (54) para determinación de molibdeno en aceros. Miura (55) utiliza el tamón acetato y tiocianato sódico para determinar cinc, níquel, cobalto, cromo, molibdeno, vanadio y titanio en aleaciones de hierro. Por su parte, Deshmukh (56) y Srivastava reducen previamente con clorhidrato de hidrazina el uranio y molibdeno y luego analizan polarográficamente en medio clorhídrico; las ondas son de uranio la primera y la segunda de molibdeno. Ambos pasan de valencia cinco a cuatro en el polarograma. Kawahata (57) precipita el hierro y titanio como hidróxidos y luego utiliza la mezcla de ácidos tartárico-fosfórico. El wolframio en mucha cantidad interfiere. Lektorskaya (58) también precipita primero el hierro y utiliza como fondo los ácidos acético o bórico o la mezcla glicerina-ácido sulfúrico-tiocianato y acético. La onda sale a  $-0,42\text{v}$ , Athavale (59) analiza molibdeno en aleaciones molibdeno-uranio en solución de cloruro potásico, añadiendo citrato para evitar la interferencia del vanadio y el uranio se extrae previamente con la mezcla fosfato de tributilo-tetracloruro de carbono. Kurobe (60) utiliza la mezcla ácido sulfúrico 0,6M ácido perclórico 1,0M. La onda de molibdeno salió a  $-0,35\text{V}$ . El hierro se reduce previamente con sulfato de hidrazina. Se añade un poco



de permanganato para oxidar al molibdeno. El cobre, ni quel, manganeso y cromo no interfieren; pero el plomo sí. Kolthoff (61) y Hedara utilizan ácido sulfúrico - 2,5M. Kolthoff adscribe las dos primeras ondas a la reducción de dos especies de molibdeno (VI) a molibdeno (V). Para concentración menor que 0,1M. adscribe la reducción de diferentes formas polímeras de molibdeno - (V) a molibdeno (III). Utilizan la poliacrilamida como supresor de máximos. Si la concentración de molibdeno es baja recomiendan trabajar en medio sulfúrico M y para las altas en sulfúrico 5M. Los valores utilizables en cada caso son la onda a 0,0 y a -0,6 voltios, respectivamente.

## CAPITULO SEGUNDO

### PARTE EXPERIMENTAL

A la vista de las posibilidades que -  
ofrece el molibdeno por sus variados estados de valen-  
cia hemos creído interesante el estudio del sistema mo-  
libdeno-tiocianato. Un estudio completo debería consi-  
derar los complejos que se forman en cada estado de va-  
lencia así como la influencia que tiene la acidez en -  
cada uno de ellos y las posibilidades de paso de unos  
a otros por la acción de diversos agentes oxidantes o  
reductores. Es indudable que de este estudio se podrían  
sacar múltiples consecuencias de orden analítico. El -  
programa inicial que nos trazamos comprendía todos los  
aspectos mencionados; pero al ir profundizando en el -

estudio cuantitativo hemos podido comprobar que se presentaban muchas dificultades, algunas de las cuales se han podido superar y otras se hallan aun en fase de estudio y experimentación. Dada la extensión que adquiere el desarrollo completo de este tema nos hemos visto preciados a imponer unos límites que comprenden el estudio cualitativo completo del molibdeno en todos sus estados de valencia frente al anión tiocianato en distintos medios, el estudio cuantitativo de los complejos amarillos de molibdeno (VI)-tiocianato, el estudio cuantitativo de los complejos rojos de molibdeno (V)-tiocianato y la consideración de varias posibilidades de aplicaciones analíticas surgidas durante el desarrollo de este trabajo.

Los métodos empleados en estos estudios han sido la espectrofotometría, muy adecuada por tratarse de complejos coloreados; los análisis químicos - que nos han servido de base para establecer la estequiometría de algunas reacciones y los métodos polarográficos que parecían prometedores dada la gran variabilidad de valencia del elemento que nos ocupa.

## 2a) APARATOS UTILIZADOS

Se han usado los siguientes aparatos:

Espectrofotómetro Beckman DU. Modelo -

2400. con acumuladores de tres elementos o la red de 110 voltios, según los casos, como fuentes de alimentación. Lámpara de mercurio para longitudes de onda menores que 320 milimicras y la de filamento de wolframio para mayores.

Polarógrafo Tinsley de electrodo de gotas de mercurio y de registro automático. Se ha medido contra E.C.S. Acumuladores de dos elementos y la red de 110 voltios como fuentes de alimentación. Para eliminar el oxígeno, previamente se ha pasado hidrógeno, obtenido por un método electrolítico.

pH-metro gamma con sistema de pilas - propio. Electrodo de vidrio. Electrodo de platino. Referencia calomelanos saturado.

## 2b) REACTIVOS

Sulfato de hidrazina, sólido

Cloruro mercurioso, sólido

Nitrato mercurioso; se ha preparado - 0,1N y se ha contrastado por los métodos usuales.

Acido sulfúrico N, se prepara y contrasta por los métodos usuales.

Molibdato sódico; se parte del sólido y se prepara la solución 0,5M y se contrasta por el método de la hidrazina (ver pag 100). De ella se han

preparado soluciones más diluidas.

Molibdato amónico 2M: se disuelve para molibdato amónico en agua y se añade amoníaco necesario para pasarlo a ortomolibdato y se valora gravimétricamente como  $\text{MoO}_3$ . A partir de ella se preparan las más diluidas.

Tiocianato potásico o amónico. Se prepara 2M y se valora por el método de Volhard.

Acido fosfórico: concentrado.

Nitrato de plata: se ha usado sólido o en solución 0,2N.

Todos estos reactivos han sido de calidad "Para Análisis".

## ESTUDIO CUALITATIVO

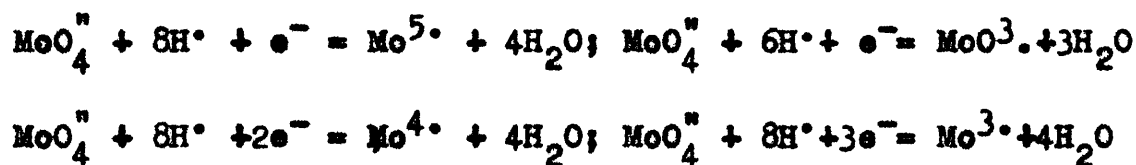
### 2c) REDUCCION DEL ANION MOLIBDATO

Se trata de estudiar la influencia del ion tiocianato sobre el equilibrio redox del molibdeno. Cualitativamente se aborda el problema, en principio, estudiando el molibdato y reductor en ausencia de tiocianato y luego observar las variaciones ocurridas en presencia de tiocianato, lo cual se puede llevar a cabo reduciendo primero al molibdato y añadien-

do luego el tiocianato o añadir primero el tiocianato y luego reducir. Esto último no siempre es posible, - porque algunos reductores actúan o destruyen al tiocianato, como por ejemplo lo hace el cinc.



Por otra parte la reducción del molibdato debe efectuarse en medio ácido según las ecuaciones:



Per tanto, como medio de reducción se han empleado varios ácidos, tales como el sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico o mezcla de dos de ellos. Aunque los aniones cloruro y fosfato forman complejos con el molibdeno, la formación de los mismos solo se tendrán en cuenta en cuanto a su influencia sobre el sistema molibdato-tiocianato.

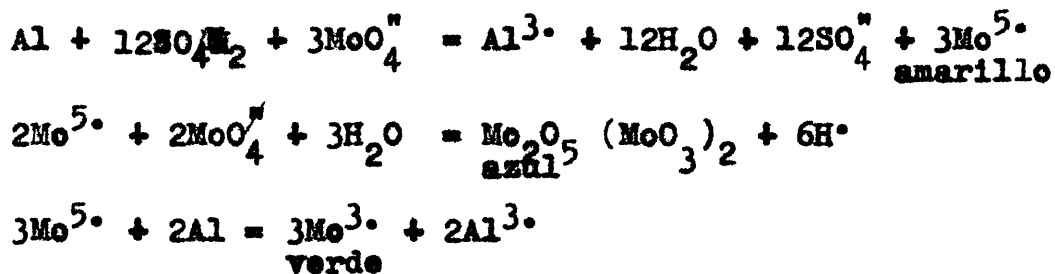
Entre los reductores usados citaremos al aluminio, cinc o su amalgama, sulfito, tiosulfato, sulfato ferroso, cloruro estannoso, hidrazina, mercurio, el propio molibdeno en valencia tres o cuatro, arsenito, sales mercuriosas y ácido fórmico.

## 2e<sub>1</sub>) Reducción con aluminio

En medio sulfúrico es sabido que el aluminio se ataca mal por el ácido sulfúrico, a no ser en presencia de mercurio o cloruro mercurico.

Cuando se trata molibdato sódico 0,1M con aluminio y ácido sulfúrico N se observa primero y rápidamente la formación de un color amarillo. El aluminio se cubre de una capa azul y la solución finalmente queda verde.

Las reacciones son las siguientes:



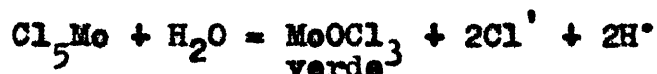
Cuando se emplea el ácido clorhídrico en vez del sulfúrico, el ataque, sin llegar a violento es mucho más enérgico que con ácido sulfúrico. El aluminio se cubre de una capa amarilla, que difunde por el líquido, el cual toma el mismo color amarillo que luego pasa a verde. Inmediatamente después se forma sobre el aluminio una capa azul oscura y el líquido pasa a azul celeste. Finalmente queda verde oscuro o pardo oscuro, siendo muy difícil predecir cuál de los dos colores se formará. Por otra parte se puede pa

rar la reacción en la fase de color amarillo, lo mismo que en la que tiene el color azul y proceder con ambas al análisis cuantitativo. Más adelante se insistirá sobre este aspecto.

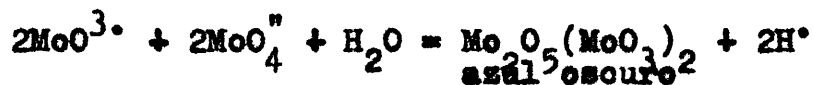
Las reacciones son las siguientes:



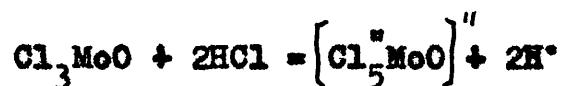
El compuesto  $\text{MoCl}_5$  se hidroliza a continuación



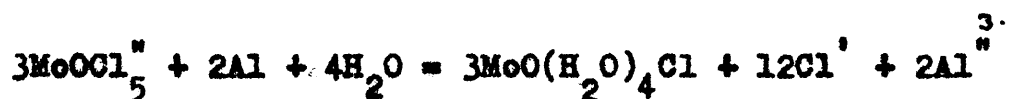
Por una parte el molibdato aún no reducido reacciona con el molibdeno en valencia cinco dando el azul de molibdeno que queda adsorbido por el aluminio



y por otra el oxiclорuro reacciona con más clorhídrico dando un ión complejo

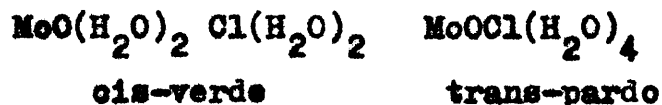


Finalmente continua la reducción



El complejo aque del oxiclорuro de molibdeno trivalente forma dos isómeros (62).





El ácido sulfúrico, probablemente es in capaz de formar complejos con la valencia  $3^+$  y deja libre al  $\text{Mo}^{3+}$  también verde.

Al agregar carbonato sódico para neutralizar, el color verde pasa lentamente a amarillo. Este fenómeno se puede interpretar, teniendo en cuenta que el molibdeno trivalente se oxida al aire, y que la - reacción



se favorece por el medio alcalino y que la fase  $\text{Mo}^{5+}$  permanece suficiente tiempo para poderse observar. Finalmente queda incoloro.

## 2c<sub>2</sub>) Reducción con cinc o su amalgama

El cinc o su amalgama prácticamente actúan como el aluminio. En medio sulfúrico N la reac--ción va mejor con cinc que con aluminio debido sencillamente a que el cinc reacciona mejor con el ácido. En clorhídrico concentrado el molibdeno pasa a la forma parda y en diluido a la verde de valencia tres.

## 2c<sub>3</sub>) Acción del sulfito

Es notable el comportamiento del sulfi

to, que a pesar de ser un reductor fuerte, prácticamente no actúa. El  $\text{Mo}^{6+}$  en medio fuertemente ácido no es reducido ni en caliente ni en frío.

#### 2c<sub>4</sub>) Reducción con tiosulfato

Con tiosulfato en medio sulfúrico el molibdato pasa a azul de molibdeno.

En medio clorhídrico N, en frío se observa el color amarillo citado en el caso del aluminio o sea la valencia cinco del molibdeno, luego verde y finalmente un color rojizo que es la valencia tres del molibdeno. Por otra parte en caliente el tiosulfato - además dismuta en sulfato y sulfuro, y este ión precipita sulfuro de molibdeno negro y filtra un líquido rojo que puede ser  $\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$ . El sulfuro así obtenido tiene mucho cloruro adsorbido, el cual se elimina por repetidos lavados con alcohol.

#### 2c<sub>5</sub>) Reducción con sulfato ferroso

En medio sulfúrico casi no actúa. Pero si se trabaja en medio fosfórico-clorhídrico concentrados, sí que reacciona. Tanto el ión fosfato como el - cloruro complejan al molibdeno, pero lo hace con más fuerza con las valencias inferiores y por ello aumentan su poder oxidante. Por otra parte, el mismo anión fosfato forma complejo con el catión férrico y no con el ferroso, aumentando el poder reductor y este efecto

se suma al anterior. Lo que se observa al añadir el sulfato ferroso es un color pardo. El molibdeno pasa a valencia +4. Esta valencia del molibdeno es poco frecuente (salvo en sólidos como  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoS}_2$ ) e inestable. Ofrece la particularidad de ser sensible a la hidrólisis. Una vez formado el compuesto pardo, si se añade gota a gota agua se observan dos fases una azul y otra verde, quedando finalmente azul celeste, para lo cual hay que esperar unos minutos.

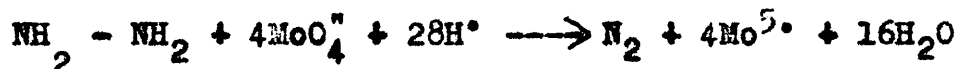
Este reductor es muy interesante por ser uno de los pocos que reducen al molibdeno de valencia 6+ a valencia 4+ solamente y no hasta 3+. Por otra parte se ha podido observar la dismutación por hidrólisis, tal como se aclara en el párrafo anterior. La explicación es la siguiente: el catión ferroso reduce al molibdeno de valencia 6+ a valencia 4+ (pardo); al añadir agua el molibdeno dismuta  $2\text{Mo}^{4+} = \text{Mo}^{5+}$  (azul) +  $\text{Mo}^{3+}$  (verde). Este molibdeno en valencia tres se oxida al aire pasando la valencia de tres a cinco.

#### 2o<sub>6</sub>) Reducción con cloruro estannoso

Este reductor ha sido muy poco empleado en este trabajo, porque es de los más conocidos y utilizados en muchos métodos analíticos. El ión estannoso reduce el molibdeno de valencia seis a valencia cinco en medio poco ácido. En medio más ácido lo pasa a valencia tres.

### 2a<sub>7</sub>) Reducción con sulfato de hidrazina.

Este reductor ha sido muy empleado a lo largo de este trabajo, para valoración posterior del molibdeno con dicromato o para estudios por vía polarográfica. De acuerdo con nuestros resultados y los de Teru Yuasa (11) el molibdato en medio ácido, con sulfato de hidrazina produce un desprendimiento de nitrógeno y la formación de un color amarillo o azul, el primero con solución diluida de molibdato y el segundo con solución concentrada. La hidrazina reduce cuantitativamente el molibdeno de valencia seis a valencia cinco.



De esta reacción nos volveremos a ocupar más adelante

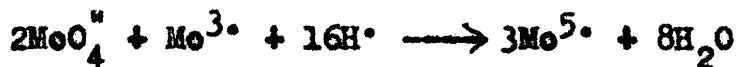
### 2a<sub>8</sub>) Reducción con mercurio

El mercurio reduce el molibdeno en medio clorhídrico de valencia seis a valencia cinco. Si el medio clorhídrico es bastante concentrado (9N) la reducción llega hasta valencia 3. (63)

### 2a<sub>9</sub>) Reducción con molibdeno trivalente

Este reductor es interesante puesto que no introduce ningún ión extraño.

El molibdeno trivalente reduce al hexavalente a pentavalente, forma a la cual él mismo se oxida.



En medio clorhídrico de normalidad superior a 8, constituye el método de Busev y Gyn Ly - (39) de valoración de molibdato con molibdeno (III) - "standard" y a la inversa la valoración de molibdeno (III) con molibdato (VI) "standard" (20)

2d) REDUCCION DEL ANION MOLIBDATO Y ADICION POSTERIOR DE TIOCIANATO

Hemos de hacer constar en primer término no las mismas observaciones que en el párrafo 2c) respecto a la naturaleza, fuerza y concentración del ácido. En segundo término hay que hacer notar que los complejos de molibdeno, cualquiera que sea su valencia, con el ión tiocianato, se forman sólo en medio ácido. Por otra parte, sabido es que el complejo molibdeno-tiocianato también se forma en presencia de fosfatos, circunstancia que lo distingue del complejo con las sales férricas.

Prácticamente se han utilizado los mismos reductores. El proceso es el mismo y luego se añade tiocianato. A continuación se detallan los resultados cualitativos obtenidos.

2d<sub>1</sub>) Aluminio

Se ha utilizado además como prueba auxiliar en las valoraciones potenciométricas y polarográficas. Visto su comportamiento en el párrafo 2o) se ha efectuado la experiencia sólo en medio clorhídrico. Como en dicho párrafo se indica se puede detener la reacción en cualquier fase, bastando para ello separar el líquido reaccionante del aluminio. Esta experiencia se ha efectuado tomando molibdato sódico (o amónico) disuelto en agua, en un vaso de precipitados y añadiendo luego ácido clorhídrico y aluminio. Aparecen las fases indicadas anteriormente. Cuando se forma cada una de ellas y se toma un poco de líquido en un tubo de ensayo y sobre él se añade el tiocianato potásico (o amónico) se puede observar el efecto de este anión sobre los distintos estados de valencia. A fin de comparar los resultados se expone el siguiente esquema con los resultados cualitativos, haciendo coincidir las fases con y sin tiocianato.

Sin tiocianato

Incoloro

-

Amarillo

Azul

Verde

Pardo o verde oscuro

Con tiocianato

Amarillo

Verde

Anaranjado

Rojo claro

Rojo oscuro

Pardo o verde oscuro

La valoración posterior con permanganato o dicromato (apartado 2h) aclara más estos fenómenos

2d<sub>2</sub>) Cinc o amalgama de cinc.

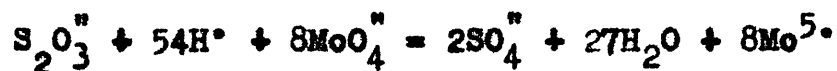
Prácticamente actúa como el anterior. Este reductor ha sido empleado más bien para estudios por vía polarográfica (apartado 2i)

2d<sub>3</sub>) Sulfato de hidrazina

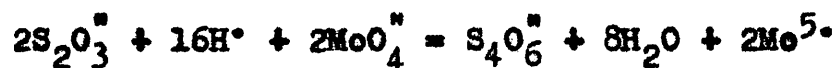
El sulfato de hidrazina primero reduce el molibdato a la forma amarilla o azul según se indicó anteriormente. La adición posterior de tiocianato da lugar a la formación del complejo de color rojo claro. Un exceso de hidrazina es perjudicial ya que ella misma forma complejos con el molibdeno (V).

2d<sub>4</sub>) Tiosulfato

El tiosulfato al actuar sobre el sistema molibdato-tiocianato da un color rojo violeta, que es una mezcla de azul de molibdeno y complejo rojo. Si la cantidad de tiosulfato no es excesiva no precipita azufre, aunque sí se desprende algo de dióxido de azufre que no ejerce ninguna acción. El proceso puede ser



o este otro



el  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Mo}^{5+}$  entre sí dan azul de molibdeno y al añadir el ión tiocianato se forma el complejo rojo.

#### 2d<sub>5</sub>) Sulfato ferroso

Este reductor, ya discutido en el párrafo 2c) es interesante, por dar el paso del molibdeno de valencia seis a cuatro. Con el tiocianato es posible observar la dismutación de la valencia cuatro del molibdeno y su hidrólisis.

Se utiliza el sulfato ferroso en presencia de la mezcla clorhídrico-fosfórico. Cuando en este medio actúa el sulfato ferroso, se produce un color pardo, que al añadir el tiocianato produce un color rojo oscuro, aun con pequeñas cantidades de tiocianato. Si una vez formado este color se añade agua sigue la misma tonalidad roja oscura.

Si por el contrario se invierte el orden de adición de agua y tiocianato la reacción sigue otro curso. Una vez añadido el sulfato ferroso y formado el color pardo si se añade agua se obtiene una mezcla de colores azul y verde, quedando finalmente azul celeste, el cual con tiocianato potásico da un color rojo claro, que no se oscurece aun en presencia de un gran exceso de tiocianato.

La interpretación de los fenómenos anteriores es la siguiente: El sulfato ferroso reduce el molibdato de valencia seis a cuatro, de color pardo en



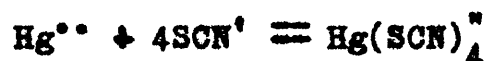
presencia de clorhídrico y fosfórico, y él pasa de valencia dos a tres: Al añadir tiocianato, el catión férrico no reacciona debido a la presencia de ácido fosfórico, el cual a su vez no impide que se forme el correspondiente complejo molibdeno (IV)-tiocianato, que es rojo oscuro y es lo suficientemente estable como para resistir la hidrólisis y por eso el color rojo oscuro permanece al diluir con agua.

La interpretación del otro fenómeno es la siguiente: En la reducción, el sulfato ferroso actúa igual que antes. Como se indicó en el párrafo 2c), al añadir agua se hidroliza el molibdeno (IV) dismutándose primero en molibdeno (III) y (V), que son verde y azul respectivamente y el molibdeno (III) se oxidaba al aire quedando solo molibdeno (V). Al añadir ahora tiocianato se debe lógicamente de formar el complejo de tiocianato con el molibdeno en valencia cinco y no cuatro, lo cual trae por consecuencia la formación del color rojo claro. Al añadir más tiocianato el equilibrio de formación del complejo se desplaza hacia la formación de dicho complejo, pero nada más.

## 2d<sub>6</sub>) Mercurio

Este reductor merece una atención especial porque en el método polarográfico que aplicaremos luego utiliza mercurio como electrodo y hay que tenerle

siempre en cuenta a la hora de interpretar los polarogramas. El mercurio en presencia de tiocianato es un reductor fuerte. En el sistema  $\text{Hg} = \text{Hg}^{++} + 2 \text{e}^-$ , el ion tiocianato sustrae iones mercurícos desplazando el equilibrio hacia la derecha



Por otra parte el molibdeno forma complejos con las valencias cinco y cuatro más estables que con la seis y el equilibrio se desplaza más hacia la derecha. Por tanto añadiendo mercurio al complejo amarillo, se llegan a formar los complejos rojos con las valencias cinco y cuatro.

## 2e) FORMACION INICIAL DEL COMPLEJO MOLIBDENO (VI)-TIOCIANATO Y POSTERIOR ADICION DEL REDUCTOR.

Estas operaciones se han desarrollado con mercurio, molibdeno trivalente, arsenito, ferrocianuro, nitrato y cloruro mercurioso, hidrazina, ácido fórmico y tiosulfato. Además con el propio tiocianato que se expondrá en párrafo aparte.

### 2e<sub>1</sub>) Mercurio

Se forma el complejo amarillo molibdeno (VI)-tiocianato en medio sulfúrico o clorhídrico. Si se añade mercurio se observa una fuerte disminución en

la tensión superficial del mercurio. Sobre la superficie del mercurio se forma una capa rojo-rosada, que para que se difunda hay que agitar violentamente. Si se deja en reposo se vuelve a formar la capa que no digun de fácilmente. Primero se forma color rojo claro (paso de valencia 6 + a 5+), de forma rápida y luego un color rojo más oscuro (paso a la valencia 4+) de forma más lenta. Esta acción del mercurio habrá de tenerse en cuenta al hacer el estudio polarográfico.

#### 2e<sub>2</sub>) Arsenito

Una vez formado el complejo amarillo de molibdeno-tiocianato en medio clorhídrico o sulfúrico, se trata con arsenito sódico. No se observa reacción alguna.

#### 2e<sub>3</sub>) Ferrocianuro

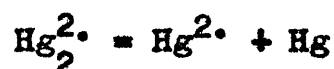
El ferrocianuro precipita el molibdeno del complejo amarillo molibdeno-tiocianato, de color pardo. Este es soluble en amoníaco concentrado dando una solución violeta fugaz, que rápidamente se decolora. No actúa como reductor.

#### 2e<sub>4</sub>) Nitrato mercurioso

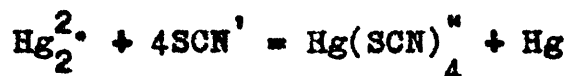
La acción de este reductor puede interpretarse como en el caso del mercurio, teniendo en cuenta que el equilibrio  $\text{Hg}^{2+} = 2\text{Hg}^{2+} + 2e^-$  se desplaza ha

cia la formación de iones mercurícos en presencia de -  
tiocianato, aumentando el poder reductor del ión mercurioso.

También se puede interpretar teniendo -  
en cuenta que en presencia de tiocianato el ión mercurioso dismuta



o mejor



dando mercurio metálico finamente dividido, que es más activo que el mercurio metal ordinario. Luego su acción es análoga a la del mercurio, antes citado, pero más - rápida. En presencia de sales mercuriosas el complejo amarillo pasa a rojo.

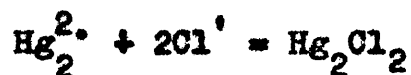
Se ha elegido nitrato por ser sal soluble. Este reductor actúa indistintamente en medio sulfúrico, nítrico, fosfórico o clorhídrico.

En ausencia de tiocianato, en medio ácido fuerte no se produce reacción.

## 2e<sub>5</sub>) Cloruro mercurioso

En el párrafo anterior se dice que el - nitrato mercurioso actúa en presencia de ácido clorhídrico. Sabido es que el ácido clorhídrico precipita las sales mercuriosas, juntamente con las de plata y par--

cialmente las de plomo.



El producto de solubilidad es

$$\text{P.S.} = (\text{Hg}_2^{2+}) (\text{Cl}^-)^2 = 3,1 \times 10^{-18}$$

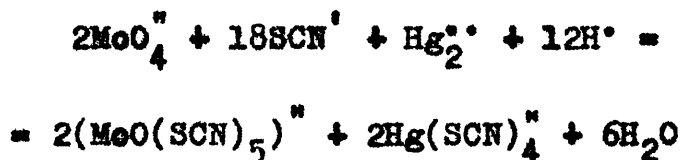
La solución saturada de cloruro mercurioso deja en libertad

$$4(\text{Hg}_2^{2+})^3 = 3,1 \times 10^{-18}$$

$$(\text{Hg}_2^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{3,1 \times 10^{-18}}{4}} = 9,2 \times 10^{-7}$$

La concentración de iones mercuriosos es pequeñísima. La gran insolubilidad del cloruro mercurioso no hacía pensar en su acción reductora. Por eso le citamos aparte respecto a otras sales mercuriosas.

El tiocianato exalta el poder oxidante del anión molibdato y el reductor del ion mercurioso hasta tal punto que se disuelve el cloruro mercurioso.



al restar iones mercuriosos al equilibrio, hace que se disuelva el cloruro mercurioso

Al añadir cloruro mercurioso a la solu

ción amarilla de molibdato-tiocianato, ésta enrojece - instantáneamente. El cloruro de plata no reacciona en estas condiciones.

#### 2e<sub>6</sub>) Ácido fórmico

Cuando se añade ácido fórmico concentrado a 1 c.c. de molibdato sódico N/2 en presencia de 1 ml. de ácido sulfúrico, N/2 no se observa nada. Si se calienta a baño maría se obtiene un color amarillo. Si se añade tiocianato amónico sólido, se obtiene un color rojo claro, que no se oscurece con un exceso de ión - tiocianato. El mismo resultado final se obtiene si se forma primero el complejo amarillo y se añade sobre él ácido fórmico.

#### 2e<sub>7</sub>) Tiosulfato

Primero se forma el complejo amarillo con tiocianato y al añadir el tiosulfato cambia de color a rojo. Al calentar se vuelve violeta y luego azul. Por hidrólisis de la fase violeta se pasa al azul.

#### 2e<sub>8</sub>) Tiocianato

El ion tiocianato que estudiamos como - ligando que forma complejos con el molibdeno actúa como reductor lentamente, presentando la ventaja de no introducir elementos extraños y el inconveniente de su lentitud de actuación y de que, en estudios cuantitati

vos habrá que tener en cuenta la cantidad de tiocianato que se gasta en la reacción y la que permanece para formar complejos con el molibdeno.

La acción directa del tiocianato con el molibdato en medio ácido depende de muchos factores como son la relación de tiocianato a molibdato, de la concentración y naturaleza del ácido, así como la relación del mismo ácido a molibdato, del tiempo y de la temperatura.

Respecto al tiempo se puede decir que al principio se forma un complejo amarillo de molibdeno-tiocianato, que no es estable y que con el tiempo evoluciona hacia formas más estables observándose cambios de coloración. La temperatura acelera dichos procesos, que a continuación se exponen. Algunos de los complejos sufren hidrólisis. Como este apartado es sólo cualitativo nos limitamos de momento a indicar los fenómenos que se observan.

El tiocianato puede pasar a ditiocianógeno, sulfato y cianhídrico, azufre, sulfuro de carbono y nitrógeno etc. En todos los casos hemos comprobado que no precipita con cloruro bórico, luego no se forman sulfatos.

Se pueden considerar varios casos:

Caso 1<sup>2</sup>) Gran concentración de ácido y de tiocianato.

En este caso se forma un complejo (o -

varios) de color amarillo, que con el tiempo evoluciona a color rojo en menos de veinticuatro horas. Si se emplea ácido sulfúrico concentrado que se añade sobre la mezcla molibdato-tiocianato, el color rojo se forma en pocos minutos (1 ó 2) a la par que se observa el - desprendimiento de vapores amarillo-rojizos.

Una vez que se ha formado este complejo rojo en un vaso de precipitados, por ejemplo, se procede a observar la hidrólisis. Para ello sencillamente se deja gotear agua sobre el vaso. Se observa primero una decoloración momentánea, luego pasa por una fase verde fugaz (puede no verse) y finalmente queda amarillo.

Si no se emplea el ácido sulfúrico concentrado, sino algo más diluido (5-10N) se forma el color amarillo, que evoluciona lentamente a rojo en frío y en poco tiempo (unos diez minutos) en caliente. Si se hidroliza se queda verde permanente. Si se calienta para concentrar vuelve a rojo. Si se abandona mucho tiempo (una semana o más) puede evolucionar a azul. Con ácido fosfórico el proceso es parecido. Se forma primero el complejo amarillo. Calentando a baño maría se pasa por una fase verde muy fugaz que se estabiliza a rojo oscura. Si se diluye con agua se obtiene un color azul verdoso, que se estabiliza en azul oscuro.



Caso 2º) Concentración grande de tiocianato y poca de ácido

Se añade el ácido gota a gota sobre la disolución que contiene molibdato y tiocianato, hasta que se forme el color amarillo permanente, que no desaparece por agitación. Si se deja evolucionar se obtiene una coloración verde o azul, pero no roja.

Caso 3º) Concentración pequeña de tiocianato y grande de ácido

En este caso se puede o no formar el complejo amarillo. Tanto si se forma como si no se forma evoluciona hacia una solución verde y además se obtiene un precipitado blanco de ácido molíbdico, que por fenómenos de adsorción ocasionalmente puede ser azulado o rosáceo. La precipitación de ácido molíbdico puede tener lugar aún cuando el líquido está amarillo.

### ESTUDIO CUANTITATIVO

2f) ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO AMARILLO DE MOLIBDENO(VI)-TIOCIANATO

Dependiendo de la relación de molibdato a tiocianato y de la cantidad de ácido presente se po

drán formar uno o varios complejos de molibdeno y tiocianato. Vamos a empezar estudiando los complejos de molibdeno (VI), es decir los amarillos. El procedimiento seguido en esta parte es el espectrofotométrico. Como se indica al principio de este párrafo la formación del complejo amarillo depende de tres variables, concentración de molibdato, tiocianato y ácido respectivamente. Por ello se ponen en juego los tres factores y se efectúan estudios espectrofotométricos manteniendo constante en una serie la cantidad de molibdato y tiocianato y se varía la del ácido o se mantiene constante el ácido y se varía el tiocianato, etc.

Por otra parte hay que tener en cuenta todo lo dicho en el párrafo último del apartado anterior 2a<sub>3</sub>). Como aquí se quiere estudiar el complejo amarillo, que es el primero que se forma, las medidas deben hacerse inmediatamente. Aunque también en algún caso se ha estudiado la evolución del color con el tiempo.

En un primer estudio se ha intentado aplicar el método de Job, de las variaciones continuas, trabajando en medio ácido sulfúrico cuya normalidad final sea  $1/3$  para la serie completa. Se parte de molibdato sódico y tiocianato potásico (ambos  $M/2$ ) y se toman cantidades crecientes de uno de ellos y decrecientes del otro, y se mide en el colorímetro, y al

mismo tiempo se anotan todos los cambios a simple vista. Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

$\text{Cm}^3$ de $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cm}^3$ de KSCN	Relación $\frac{\text{SCN}}{\text{MoO}_4}$	Densidad optica (Filtro violeta)	OBSERVACIONES
0	10,0	$\infty$	0,004	Incolora
1,0	9,0	9,0	0,236	Amarilla pasa a roja a las 24h.
2,0	8,0	4,0	0,200	Amarilla queda amarilla y precipitado blanco
3,0	7,0	2,33	0,194	Amarilla pasa a verde, no precipita
4,0	6,0	1,50	0,080	Amarilla pasa a verde, no precipita
5,0	5,0	1,00	0,075	Amarilla pasa a verde, no precipita
6,0	4,0	0,66	0,070	Amarilla pasa a verde, precipitado blanco
7,0	3,0	0,43	0,026	Incolora pasa a verde, precipitado blanco
8,0	2,0	0,25	0,015	Incolora sigue incolora, precipitado blanco
9,0	1,0	0,11	0,004	Incolora sigue incolora, no precipita
10,0	0	0	0,004	Incolora sigue incolora, no precipita

De los valores de la tabla se deduce que el máximo se halla situado para una relación tiocianato/molibdato igual o mayor que 9:

Una vez hechas estas pruebas orientadas en el colorímetro, se pasó a estudiar estos complejos en el espectrofotómetro, debido a su mayor poder de selección de longitud de onda y sensibilidad. Como se indica al principio se ponen en juego las tres variables de concentración de molibdato, tiocianato y ácido. Se determina su espectro de absorción y tomando una (o varias) longitudes de onda se compara con otro espectro de características distintas etc. Las series preparadas y medidas se describen a continuación.

### 2f<sub>1</sub>) Estudios espectrofotométricos manteniendo constante la acidez

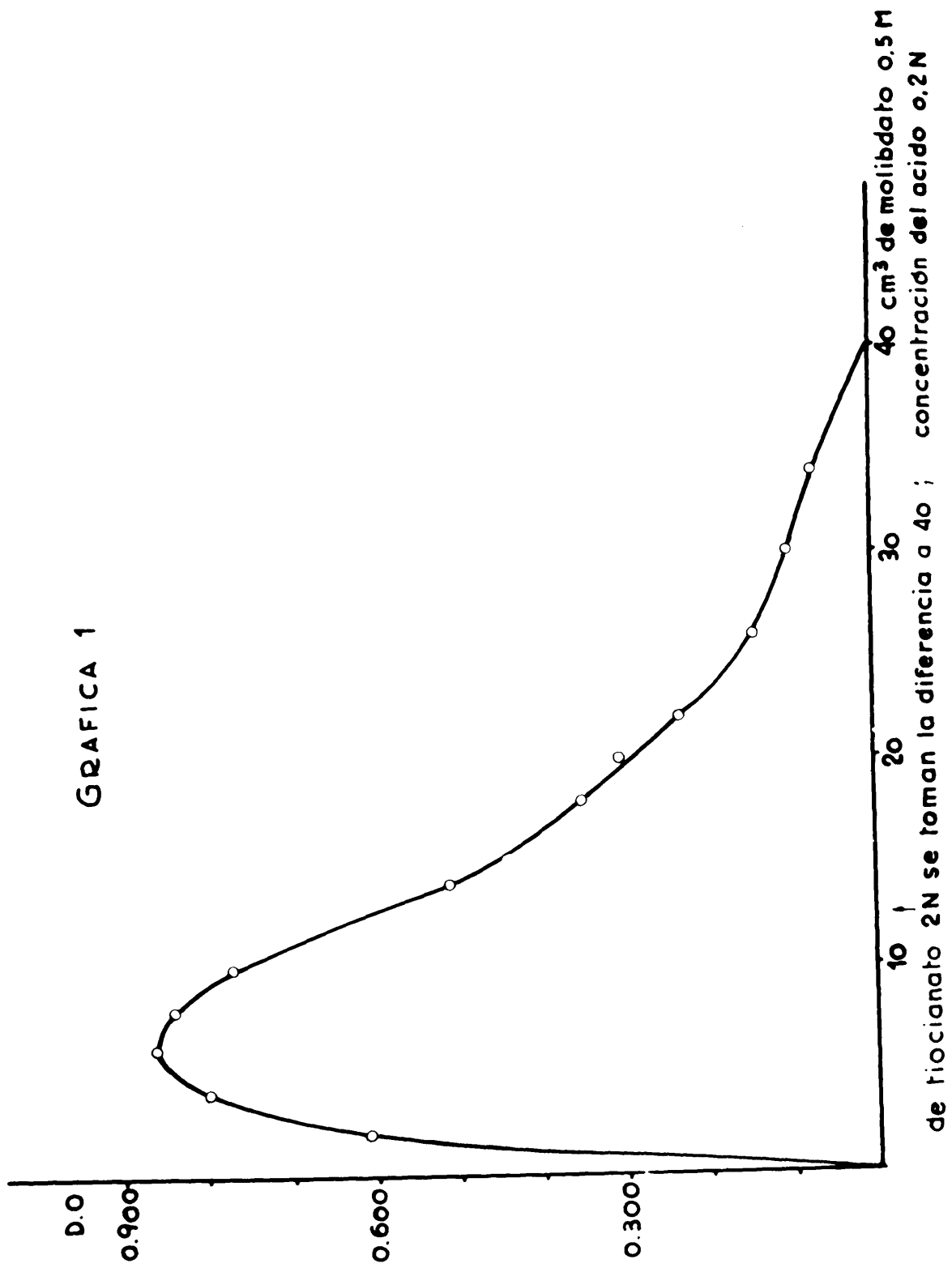
Si se mantiene constante la acidez se pueden hacer variar los otros dos factores (tiocianato y molibdato) según el método de Job, o se pueden hacer valoraciones fotométricas manteniendo constante uno de los dos componentes y añadiendo cantidades progresivas del otro, siguiendo el curso de la reacción por medidas fotométricas a una longitud de onda determinada.

Se comienza por operar variando simultáneamente las cantidades de molibdato y tiocianato de

forma inversa. Esta experiencia se realizó trabajando con ácido sulfúrico, de forma que la concentración final fuera 0,2N. Se tomaron las cantidades de molibdato 0,5M y tiocianato 2M, que se indican en la tabla, y se aforó siempre en matraz de 100 c.c. con agua. Se miden luego las densidades ópticas a 440 milimicras (El espectro de absorción se presenta más adelante).

Cm <sup>3</sup> de Molibdato amónico	Cm <sup>3</sup> de Tiocianato potásico	Relación SCN <sup>-</sup> / MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Densidad óptica
2,0	38,0	76	0,610
4,0	36,0	36	0,800
6,0	34,0	22,66	0,860
8,0	32,0	16	0,840
10,0	30,0	12	0,770
12,0	28,0	9,33	0,610
12,5	27,5	8,8	0,640
13,0	27,0	8,31	0,600
13,5	26,5	7,85	0,558
14,0	26,0	7,40	0,510
15,0	25,0	6,66	0,455
16,0	24,0	6	0,435
17,0	23,0	5,41	0,403
18,0	22,0	4,89	0,348

GRAFICA 1



Cm <sup>3</sup> de Molibdato amónico	Cm <sup>3</sup> de Tiocianato potásico	Relación SCN <sup>-</sup> /MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Densidad óp- tica
20,0	20,0	4	0,304
22,0	18,0	3,27	0,230
26,0	14,0	2,25	0,142
30,0	10,0	1,33	0,100
34,0	6,0	0,70	0,070

Observando la gráfica que corresponde a los valores de la tabla anterior se ve la forma más o menos de campana, con una concavidad a partir del valor 14, que corresponde a una relación de tiocianato a molibdato de 7,4. El máximo sale al valor 6,4 para el cual la relación de tiocianato a molibdato es - aproximadamente 22, valor muy alto que se puede interpretar suponiendo que el complejo amarillo es poco estable y por tanto está muy disociado y que a pesar de añadir gran cantidad de tiocianato potásico el complejo no se forma totalmente y por eso sale el máximo muy desplazado. Por otra parte, la concavidad que se observa a la derecha del máximo demuestra que se forma una serie progresiva de complejos, es decir que los iones tiocianato se van ligando al molibdeno sucesivamente y que los coeficientes de absorción molar crecen a medi-

da que aumenta el índice de coordinación. Para cada -  
concentración corresponde un estado de equilibrio entre  
complejos sucesivos.

2f<sub>2</sub>) Estudios espectrofotométricos con concentración -  
de tiocianato variable

Se mantiene constante la cantidad de mo-  
libdato y la de ácido y se varía la cantidad de tiocia-  
nato, operando a volumen constante.

Se trabaja en toda la serie en medio -  
sulfúrico 0,2N y con molibdato amónico 0,02M y canti-  
dades crecientes de tiocianato potásico que varían des-  
de cero hasta 0,60M. La relación de tiocianato a mo-  
libdato se varía desde cero hasta treinta; es decir -  
un margen amplio. A continuación en la tabla damos los  
valores de densidades ópticas, para distintas concen-  
traciones de tiocianato medidas a longitudes de onda  
de 400, 420 y 440 milimicras. Los resultados pueden -  
verse en la gráfica II.

0,02M	0,04M	0,06M	0,08M	0,10M
0,170	0,335	0,500	0,690	0,855
0,050	0,099	0,145	0,198	0,250
0,015	0,028	0,048	0,055	0,070



0,12M	0,14M	0,16M	0,18M	0,20M
1,040	1,300	1,600	1,650	2,000
0,310	0,360	0,420	0,470	0,540
0,099	0,115	0,130	0,142	0,160

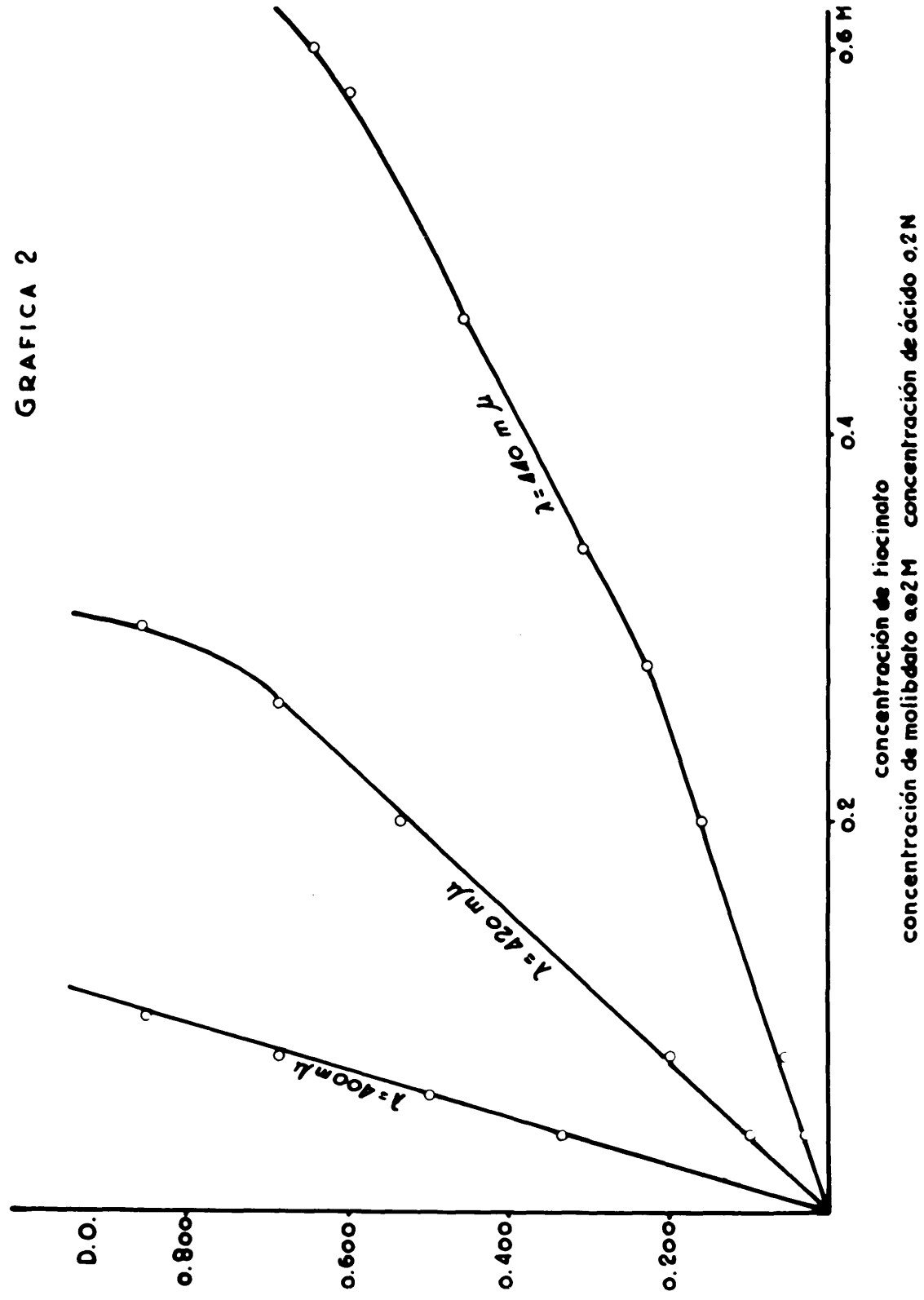
0,22M	0,24M	0,26M	0,28M	0,30M
2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
0,580	0,640	0,690	0,750	0,860
0,180	0,195	0,210	0,230	0,255

0,32M	0,34M	0,36M
2,000	2,000	2,000
1,000	1,000	1,000
0,285	0,310	0,330

0,46M	0,50M	0,56M	0,60M
2,000	2,000	2,000	2,000
1,350	1,500	1,700	1,800
0,460	0,510	0,610	0,650

La gráfica II que corresponde a los valo

GRAFICA 2



res de la tabla anterior, como se ve, se aproxima al principio a una línea recta, acusándose más la curvatura para valores altos de concentración de tiocianato. Lógicamente debe acusarse mayor discrepancia con la línea recta en la gráfica tomada a 420 mμ debido a que a 440 mμ salen valores relativamente pequeños para la densidad óptica. Se construye la gráfica y los valores restantes se deducen a partir de la misma. El hecho de que resulte una línea siempre creciente, aun para valores altos de la concentración de tiocianato demuestra que los complejos de Mo-tiocianato están - muy disociados, es decir son muy poco estables. La reacción entre molibdeno y tiocianato está muy lejos de - ser una reacción cuantitativa. La concentración elevada de tiocianato actúa por acción de masas desplazando ligeramente el equilibrio. Esta conclusión está de acuerdo con la indicada en el apartado anterior.

Con el fin de observar si para valores bajos de la relación tiocianato/molibdato las medidas fotométricas siguen la ley de Beer, se ha preparado otra serie con una solución de molibdato más concentrada. En esta serie se mantienen asimismo constantes las cantidades de ácido y molibdato y se varía la de tiocianato. Se anota asimismo la temperatura de operación. Se ha partido en toda la serie de molibdato amónico M, del que se han tomado 10 c.c., de tiocianato potásico

0,5M, del que se han tomado los centímetros cúbicos adecuados para cada experimento, variando desde cero a veinte, y luego se han añadido 20c.c. de ácido sulfúrico N, y se han llevado a un matras aferado de 100c.c. completándose con agua el volumen. Por tanto, las concentraciones de molibdato, tiocianato y ácido en los experimentos son respectivamente 0,1M, variable de 0 a 0,1M y 0,2N. Respecto al experimento anterior se trabaja con una concentración de molibdato cinco veces superior aquí y la misma del ácido. La relación de tiocianato a molibdato varía de cero a uno.

A continuación damos la tabla de medidas ( $C$  = concentración de KSCN;  $t_A$  = temperatura ambiente;  $t_{0,1...20}$  = temperatura de la solución).

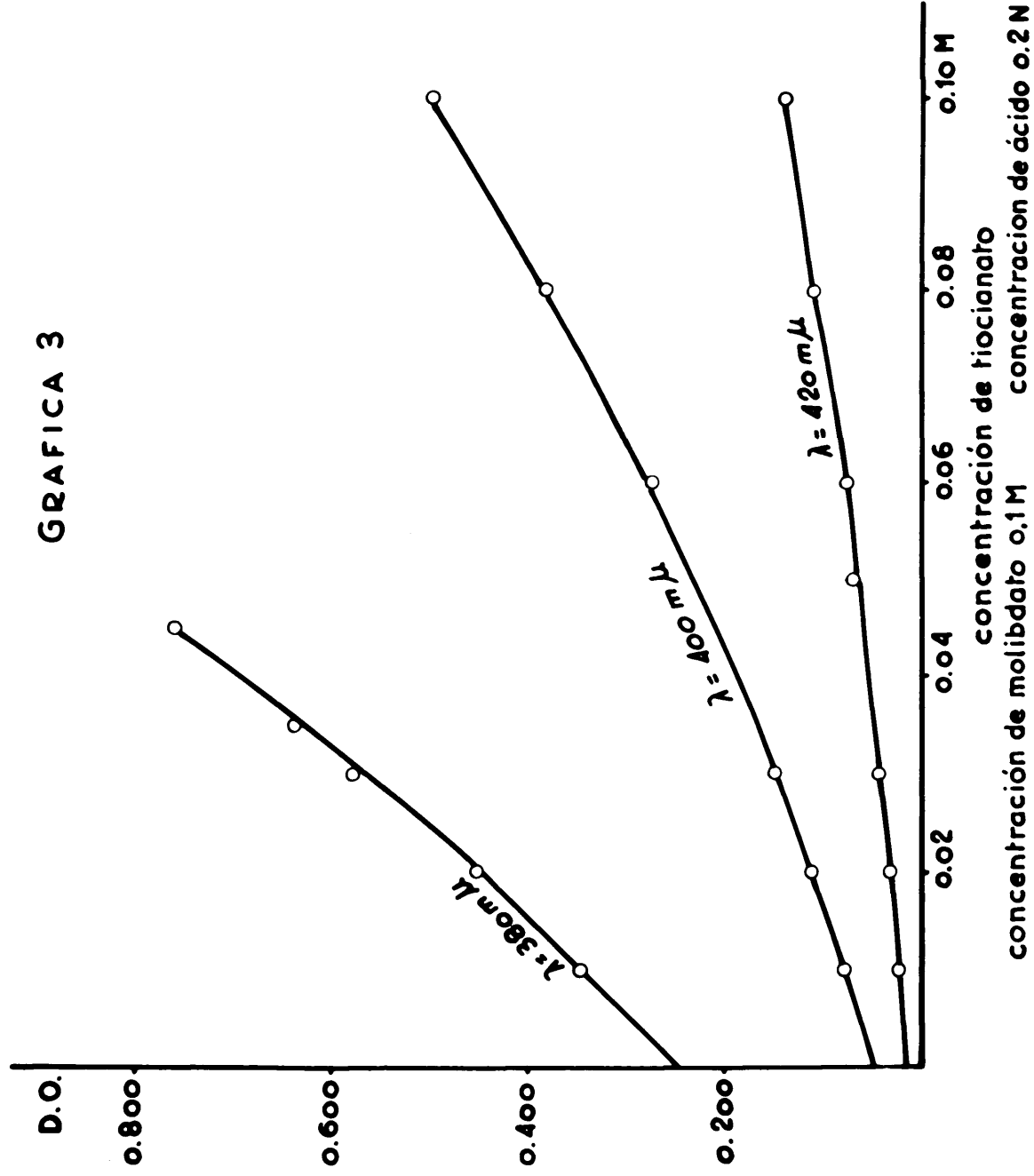
en mm	D.O. para $C=0$	D.O. para $C = 0,005$	D.O. para $C = 0,010$	D.O. para $C = 0,015$
380	0,260	0,300	0,350	0,400
400	0,050	0,065	0,080	0,095
420	0,016	0,020	0,024	0,028
$t_A=24^{\circ}\text{C}$	$t_0=30^{\circ}\text{C}$	$t_1=30^{\circ}\text{C}$	$t_2=30^{\circ}\text{C}$	$t_3=30^{\circ}\text{C}$

D.O. para C=0,020	D.O. para C =0,025	D.O. para C = 0,030	D.O. para C = 0,035	D.O. para C = 0,040
0,455	0,520	0,580	0,640	0,700
0,110	0,135	0,148	0,175	0,190
0,032	0,040	0,041	0,050	0,052
<u>t<sub>4</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>5</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>6</sub>=30°C</u>	<u>t<sub>7</sub>=30°C</u>	<u>t<sub>8</sub>=30°C</u>

D.O. para C=0,045	D.O. para C = 0,050	D.O. para C = 0,055	D.O. para C = 0,060	D.O. para C = 0,065
0,760	0,820	0,860	0,940	1,050
0,210	0,235	0,245	0,275	0,310
0,060	0,070	0,070	0,075	0,080
<u>t<sub>9</sub>=31°C</u>	<u>t<sub>10</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>11</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>12</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>13</sub>=30°C</u>

D.O. para C = 0,070	D.O. para C = 0,075	D.O. para C = 0,085	D.O. para C = 0,085
1,170	1,200	1,250	1,350
0,330	0,362	0,385	0,410
0,093	0,105	0,110	0,122
<u>t<sub>14</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>15</sub>=29°C</u>	<u>t<sub>16</sub>=26°C</u>	<u>t<sub>17</sub>=27°C</u>

GRAFICA 3



D.O. para C = 0,090	D.O. para C = 0,095	D.O. para C = 0,100
1,400	1,500	1,600
0,440	0,480	0,500
0,126	0,140	0,141
$t_{18}=27^{\circ}\text{C}$	$t_{19}=27^{\circ}\text{C}$	$t_{20}=27^{\circ}\text{C}$

Para  $C = 0,020$  ya se inició la precipitación de  $\text{MoO}_3$ , soluble en exceso de ácido.

Estos resultados pueden verse en la gráfica III.

Observando la gráfica y los valores se comprueba que el primer tramo de la gráfica es una recta, dentro de los errores de medida. Es decir, que se cumple la ley de Beer y el método podría ser aprovechable para determinar cantidades pequeñas de tiocianato. También se puede ver en la gráfica que la recta para  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$  tiene una mayor pendiente que las otras, y es la mejor. Para  $\lambda = 400 \text{ m}\mu$  y más aún para  $\lambda = 420 \text{ m}\mu$  los valores de la densidad óptica son tan pequeños que los errores relativos serían mayores.

### 2f<sub>3</sub>) Estudios espectrofotométricos con concentración de molibdato variable

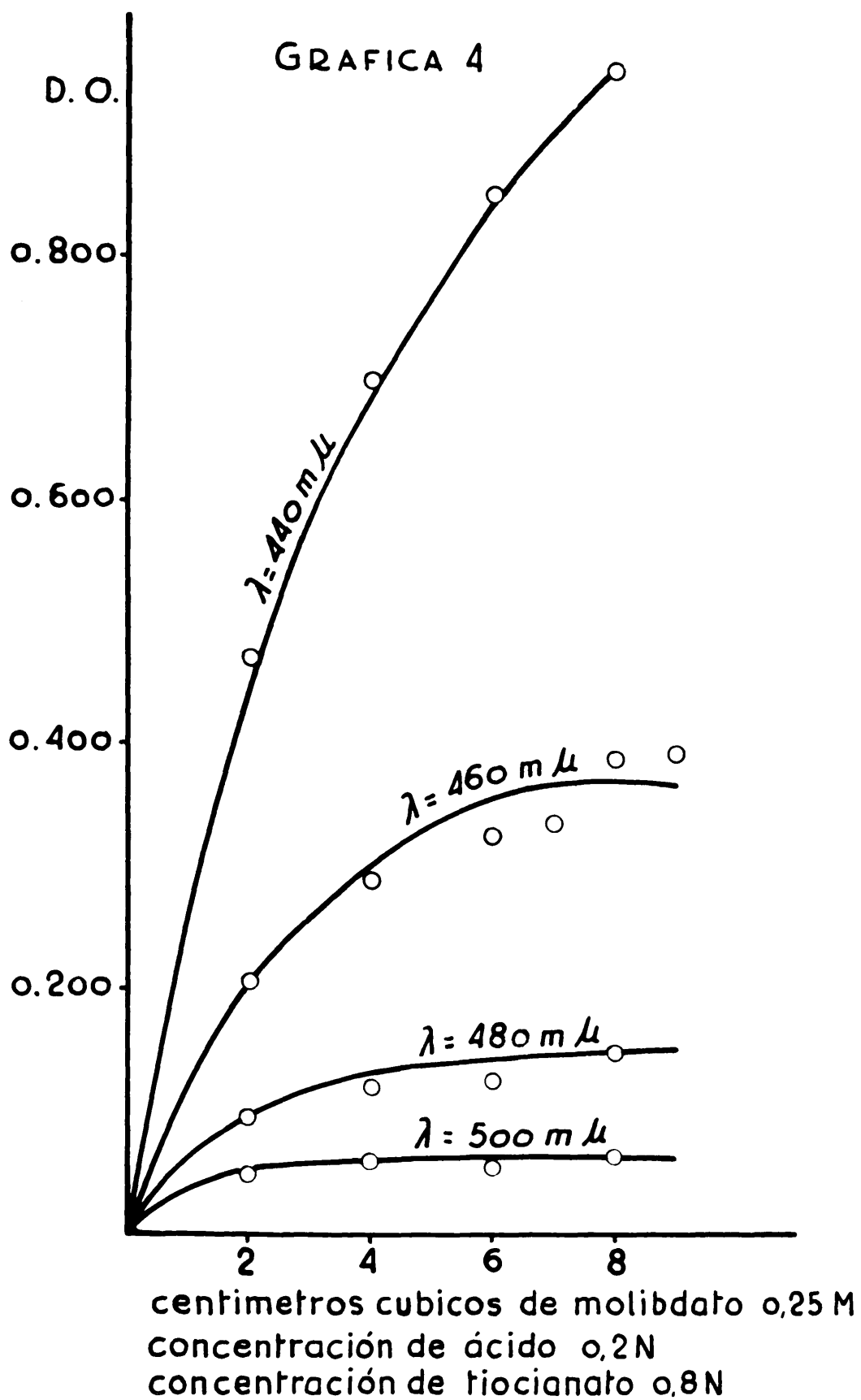
Se ha preparado una serie con concentra

ción de ácido y de tiocianato constantes y cantidades crecientes de molibdato. Se ha partido de molibdato amónico 0,25M, 40c.c. de tiocianato potásico 2M y 20c.c. - de ácido sulfúrico N, todo esto llevado a matraz aforado de 100c.c. y completado con agua. De molibdato se han tomado de cero a siete centímetros cúbicos. Por tanto las concentraciones finales son: para el molibdato desde cero a 0,0175M, la de tiocianato 0,8N y la del ácido 0,2N. Se miden las densidades ópticas a 440 y 460 mμ. A menores longitudes de onda las densidades ópticas son muy altas y a longitudes de onda mayores, muy bajas. La concentración de molibdato varía desde cero hasta 0,0175M. (En la tabla se dan las densidades ópticas en función de la concentración de molibdato.)

0	0,0025M	0,0050M	0,0075M
0,005	0,285	0,470	0,620
0,005	0,130	0,205	0,255
0,010M	0,0125M	0,0150M	0,0175M
0,700	0,775	0,850	0,900
0,285	0,315	0,325	0,335

Estos valores pueden verse en la gráfica IV.





Como se observa no es recta sino más bien una parábola. No sigue por tanto la Ley de Beer y no la consideramos útil para determinaciones analíticas.

2f<sub>4</sub>) Estudios espectrofotométricos variando la acidez

Con el fin de estudiar la influencia de la acidez sobre la formación del complejo se han preparado dos series de medidas manteniendo constantes las concentraciones de molibdato y de tiocianato.

En la primera se opera con una concentración de molibdato final 0,01M y de tiocianato 0,10M. La relación de tiocianato a molibdato es, por tanto, 10. La concentración de ácido sulfúrico varía entre 0,01 y 0,09. En la tabla adjunta se dan los valores de la densidad óptica a 380, 400 y 420 mμ, en función de la normalidad del ácido.

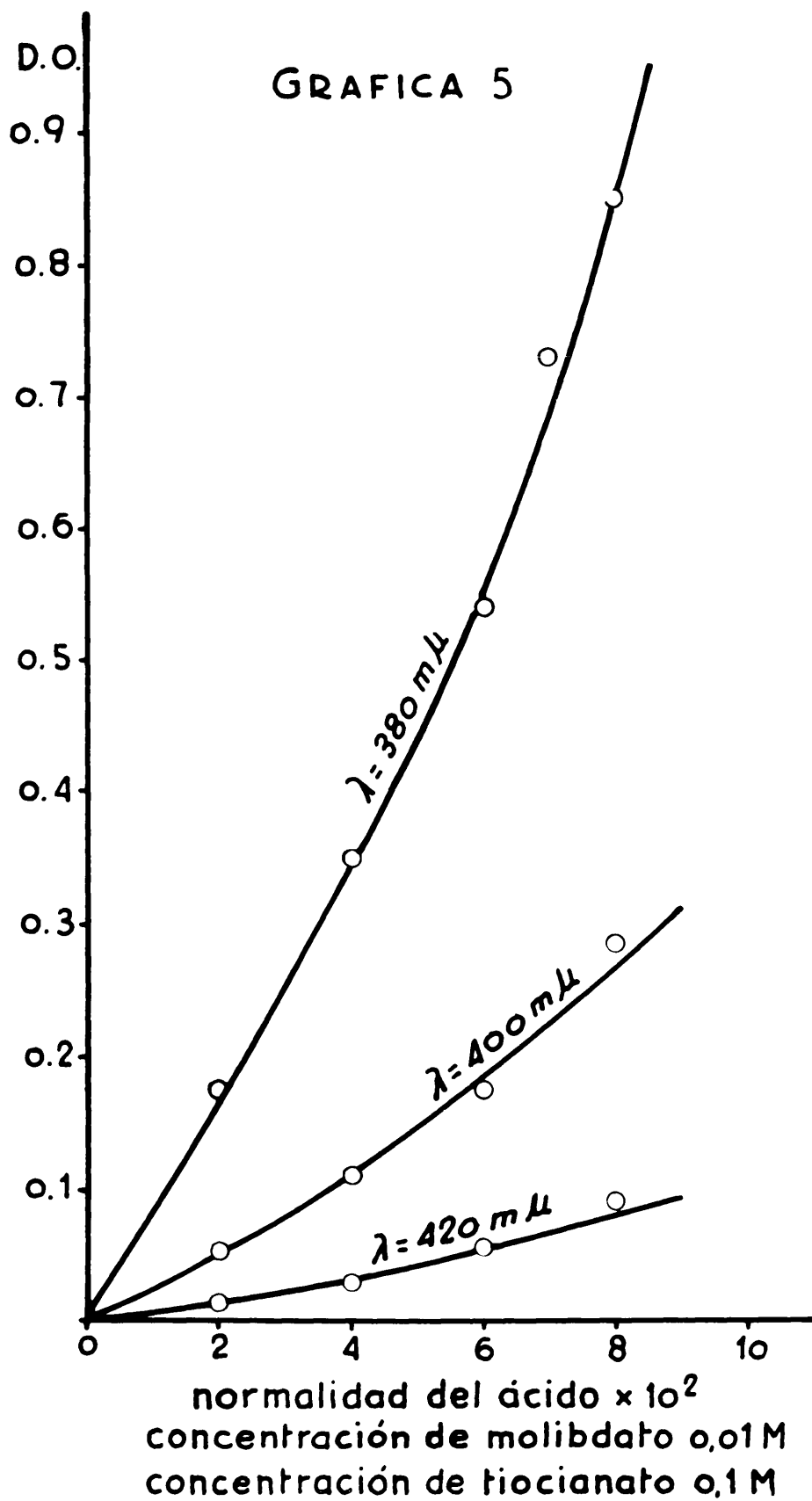
0,01N	0,02N	0,03N	0,04N	0,05N
0,090	0,175	0,255	0,350	0,470
0,025	0,055	0,080	0,110	0,145
0,005	0,015	0,020	0,030	0,040

0,06N	0,07N	0,08N	0,09N
0,540	0,730	0,850	0,960
0,175	0,230	0,285	0,310
0,055	0,065	0,090	0,090

Estos resultados se han representado - en la gráfica V, en la que se observa una influencia continua y creciente del ácido en la formación del - complejo, ya que no se llega a obtener un tramo horizontal. Hasta una acidez 0,05N la forma de la gráfica es prácticamente una recta.

En otra serie se ha trabajado con molibdato amónico 0,05M, tiocianato potásico 0,10N y - ácido sulfúrico variable, de tal forma que su concentración varíe desde 0,01 hasta 0,2N. Aquí la relación de tiocianato a molibdato es 2. La concentración de - molibdato es cinco veces superior a la del experimento anterior. Damos a continuación la tabla de valores que nos permite construir la gráfica.

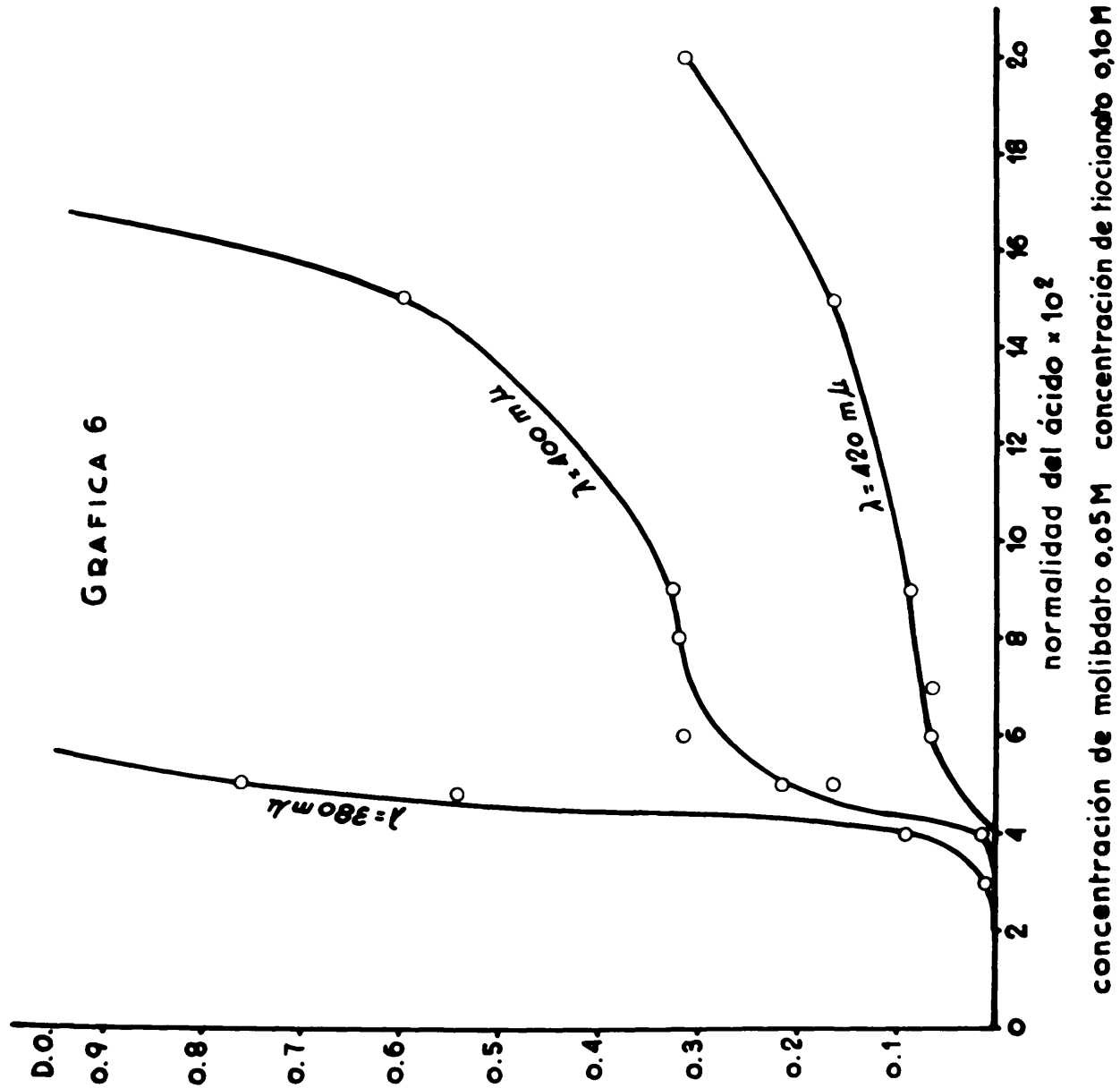
$\lambda$	$H^+ = 0,01$	$H^+ = 0,02$	$H^+ = 0,03$
380	0,020	0	0,010
400	0,015	0	0
420	0,015	0	0



$H^+ = 0,04$	$H^+ = 0,05$	$H^+ = 0,06$	$H^+ = 0,07$
0,090	0,760	1,100	1,050
0,015	0,215	0,315	0,305
0	0,040	0,065	0,065
$H^+ = 0,08$	$H^+ = 0,09$	$H^+ = 0,15$	$H^+ = 0,20$
1,050	1,050	1,700	2,000
0,320	0,324	0,600	1,100
0,080	0,085	0,165	0,315

Observación: para  $[H^+] = 0,03$  y  $0,04N$  lentamente se forma precipitado de  $MoO_3$ .

Estos valores se han representado en la gráfica VI en la que se observa que al principio los valores son muy bajos, prácticamente cero. Al llegar a la concentración de ácido  $0,05N$ , la densidad óptica as ciende bruscamente, debido a la aparición de un turbidez de  $MoO_3$ , para prácticamente estabilizarse a partir del valor siguiente, es decir  $0,06N$  en ácido. Luego su fre otro ascenso brusco. El anhídrido molíbdico precipitado al principio (concentración de ácido  $0,04N$  o me nos) es soluble en exceso de ácido, dando un heterope-liácido. A partir de entonces se forma el complejo, que



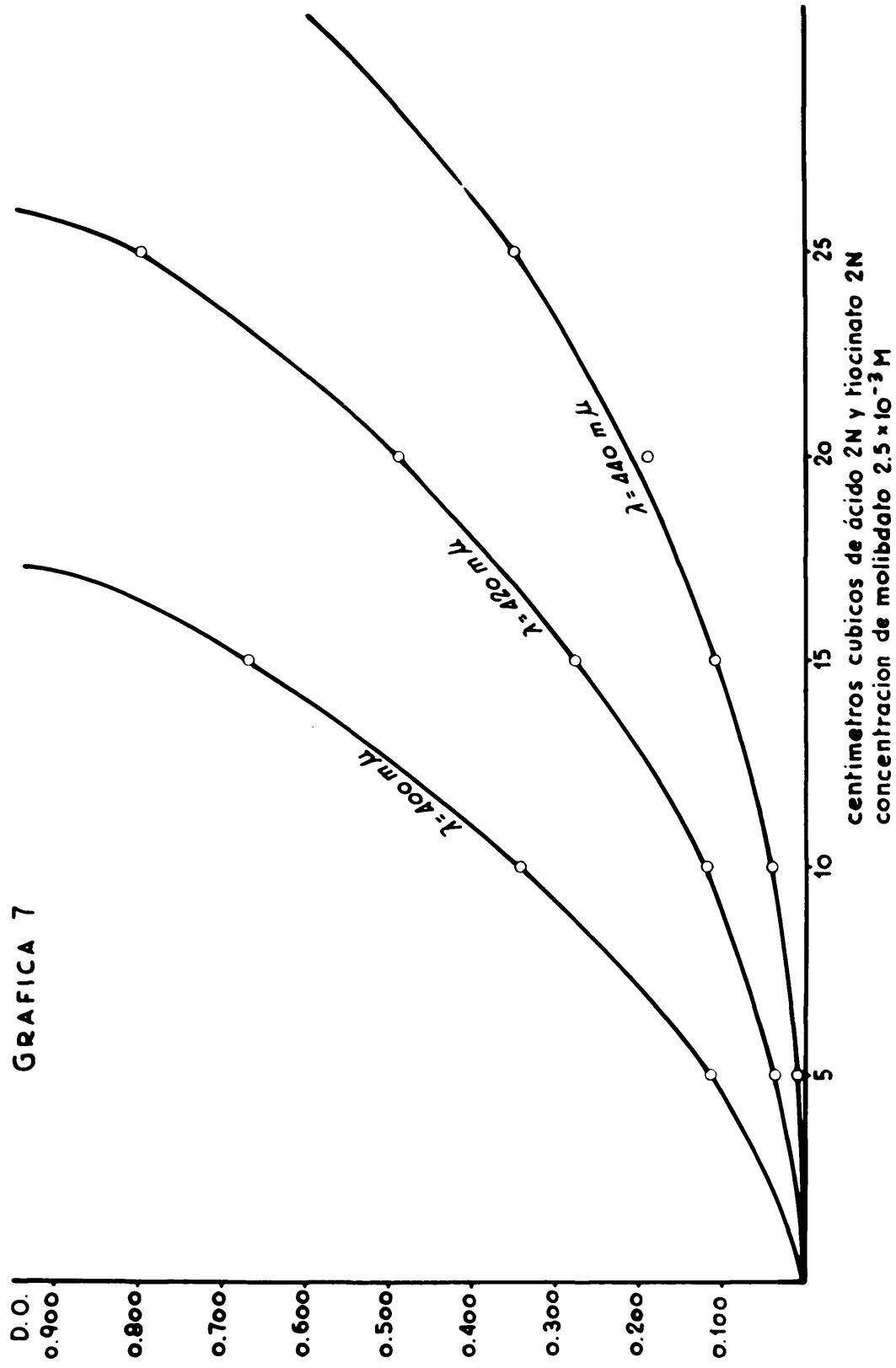
se nota, aparte de las medidas, a simple vista por el color amarillo que se forma a partir de ese valor, lo cual hace pensar que se forma primero anhídrido molib<sub>2</sub>dico, luego se forma el heteropoliácido y finalmente el tiocianato desplaza al anión sulfato para formar el complejo amarillo.

Aun se realizó otra serie manteniendo constante la concentración de molibdato a 0,0025M y - variando a la par las concentraciones respectivas de tiocianato potásico y ácido sulfúrico. La concentración de iones  $\text{SCN}^-$  y  $\text{H}^+$  es la misma.

$\lambda$	C = 0,10N	C=0,20N	C=0,30N	C=0,40N	C=0,50N
380	0,340	0,880	1,500	2,000	2,000
400	0,115	0,345	0,670	1,150	1,750
420	0,035	0,120	0,280	0,490	0,800
440	0,010	0,040	0,110	0,190	0,350

En la gráfica VII que corresponde a la tabla anterior se pueden ver los resultados. Se presenta una curva continuamente ascendente, lo cual indica que el complejo en estas condiciones, es muy inestable, ya que no se llega a obtener un gramo horizontal.

GRAFICA 7





2f<sub>5</sub>) Estudio comparativo de la influencia del ácido y del tiocianato en la formación del complejo

Se han hecho conjuntamente dos series - de experimentos, en los que se ha mantenido constante en todos la concentración de molibdato amónico que es 0,0025M. En la primera serie se ha mantenido constante además la concentración de tiocianato potásico que es 0,20N y se varía la concentración del ácido desde cero hasta 0,50N en sulfúrico. Los valores encontrados son:

<u>Normalidad del ácido</u>	<u><math>\lambda</math> 400mp</u>	<u><math>\lambda</math> 420mp</u>	<u><math>\lambda</math> 440mp</u>
0	0	0	0
0,10	0,237	0,080	0,027
0,20	0,335	0,130	0,045
0,30	0,415	0,165	0,065
0,40	0,480	0,185	0,065
0,50	0,540	0,210	0,075

En la segunda serie se procede al revés respecto del ácido y tiocianato. El molibdato también es 0,0025M aquí. Ahora se mantiene constante la concentración del ácido que es 0,20N, como antes lo fué el tiocianato y éste ahora varía entre cero y 0,50N, - como antes se hizo con el ácido. Los valores encontrados son los siguientes .

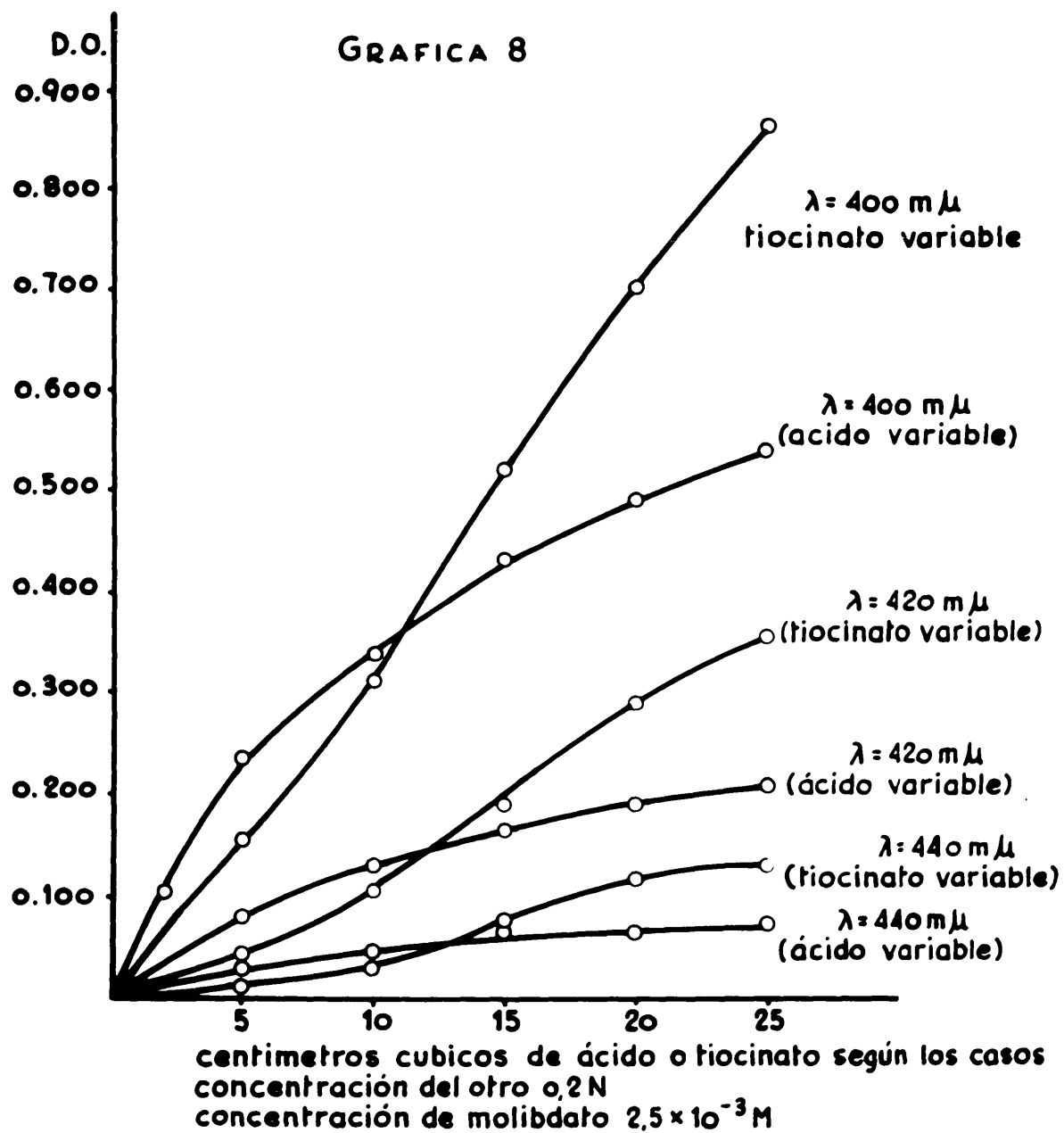
<u>Normalidad del SCN<sup>-</sup></u>	<u><math>\lambda</math> 400 m<math>\mu</math></u>	<u><math>\lambda</math> 420 m<math>\mu</math></u>	<u><math>\lambda</math> 440 m<math>\mu</math></u>
0	0,010	0,010	0,010
0,10	0,155	0,045	0,010
0,20	0,310	0,105	0,030
0,30	0,520	0,195	0,075
0,40	0,700	0,290	0,115
0,50	0,860	0,335	0,130

Ambas series de resultados se han representado en la gráfica VIII.

De la observación de la gráfica se ve que al principio la curva correspondiente a la variación de la concentración de ácido va por encima de la correspondiente de tiocianato y luego se invierte la situación, lo cual indica que al principio de la reacción la influencia del ácido es mayor que la del tiocianato y luego es el tiocianato el que más influye. Esto viene a confirmar la hipótesis hecha sobre la gráfica VI, de que primero se forma el anhídrido molibdic por la acción del ácido y luego el tiocianato entra a formar parte del complejo.

## 2g) ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO MOLIBDENO (V)-TIOCIANATO

Este estudio ofrece más dificultades que



el anterior. Como se indica en el párrafo 2o existen las dos posibilidades de reducir primero el molibdato y adición posterior del tiocianato o formar primero el complejo amarillo y reducir después, con todas las dificultades expuestas. En los casos anteriores la preparación del complejo amarillo era sumamente sencilla, pues bastaba verter sobre el mismo matraz aforado el molibdato, el tiocianato, el ácido y aforar; operación que duraba sólo unos minutos. La única precaución es - que había que medir en el acto porque con el tiempo, - lentamente el tiocianato puede reducir algo de molibdato. Para abordar este estudio hay que tener la completa seguridad de que el reductor utilizado pasa el molibdeno cuantitativamente de valencia seis a cinco, y sólo a esta; que dicho reductor o los productos de su oxidación no interfieran la formación del complejo rojo y si interfieren que sean fácilmente eliminables y que durante su eliminación el molibdeno no se reoxide. A veces hay que operar a alta temperatura, y durante - varias horas, y luego enfriar y trasvasar al matraz aforado, operaciones que lógicamente son fuentes de errores mayores que en el caso del complejo amarillo. Por otra parte el molibdato puede reducirse a azul de molibdeno, el cual forma difícilmente el complejo rojo, con el agravante de que al diluir para completar volumen, se hidroliza instantáneamente y por tanto las me-

didas espectrofotométricas no tienen valor alguno.

De los reductores citados en el párrafo 2c) para este trabajo se han empleado el sulfato de hidrazina y el propio tiocianato.

Respecto al sulfato de hidrazina descrito en el 2c) y 2d) se debe hacer constar que un exceso del mismo es perjudicial, y su influencia se acusa notoriamente. Primero se trata la solución ácida de molibdato con sulfato de hidrazina, dando la valencia cinco del molibdeno y desprendimiento de nitrógeno. El exceso de hidrazina debe eliminarse por ebullición según la ecuación de dismutación.



que induce a pensar que la eliminación de hidrazina será muy fácil, pues se forma nitrógeno volátil y amoníaco que se neutraliza con el ácido. Pero el molibdeno, según Deshmukh y Srivastava (56), forma complejo con hidrazina y la retiene. El exceso de hidrazina impide la formación del complejo rojo. Por eso las medidas hechas según esta forma de operar son en principio poco seguras.

Para comprobar estos hechos vamos a citar como ejemplo unas de las series realizadas, siguiendo este método. Se toman las cantidades que se indican en la tabla, de molibdato amónico  $\frac{\text{M}}{100}$ , 5 c.c. de ácido sulfúrico N y se hierve con hidrazina, luego se deja en

friar y se añaden las cantidades que se indican en la misma tabla de tiocianato potásico M/100 en un matraz aforado de 50 c.c. y con agua se completa volumen.

$\text{Cm}^3$ de $\text{mo}$ libdato 0,01M	$\text{Cm}^3$ de $\text{tio}$ cianato 0,01M	Concentra ción de molibdato	Concentra ción de tiocianato	Relación de tiocia nato a $\text{mo}$ libdato
10	0	$2 \times 10^{-3} \text{ M}$	0	0
9	1	$1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$	$2 \times 10^{-4} \text{ M}$	0,11
8	2	$1,6 \times 10^{-3} \text{ M}$	$4 \times 10^{-4} \text{ M}$	0,25
7	3	$1,4 \times 10^{-3} \text{ M}$	$6 \times 10^{-4} \text{ M}$	0,43
6	4	$1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$8 \times 10^{-4} \text{ M}$	0,66
5	5	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	1,00
4	6	$8 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$	1,50
3	7	$6 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,4 \times 10^{-3} \text{ M}$	2,33
2	8	$4 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,6 \times 10^{-3} \text{ M}$	4,00
1	9	$2 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$	9,00
0	10	0	$2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$\infty$

Llevadas al espectrofotómetro dieron las siguientes lecturas.

<u>Concentración de molibdato</u>	<u><math>\lambda</math> 380mp</u>	<u><math>\lambda</math> 400mp</u>	<u><math>\lambda</math> 420mp</u>
$2 \times 10^{-3}M$	0,095	0,085	0,061
$1,8 \times 10^{-3}M$	0,094	0,081	0,060
$1,6 \times 10^{-3}M$	0,083	0,073	0,054
$1,4 \times 10^{-3}M$	0,075	0,065	0,048
$1,2 \times 10^{-3}M$	0,065	0,058	0,042
$1 \times 10^{-3}M$	0,055	0,050	0,036
$8 \times 10^{-4}M$	0,050	0,044	0,031
$6 \times 10^{-4}M$	0,040	0,035	0,026
$4 \times 10^{-4}M$	0,025	0,022	0,017
$2 \times 10^{-4}M$	0,016	0,015	0,010
0	0,003	0,002	0,002

Si el método de Job fuera aplicable saldría una gráfica con forma más o menos de V es decir - con un tramo ascendente, un máximo y un tramo descendente; pero aquí observando la tabla se deduce que sólo da el tramo descendente, si se toman como abscisas - las concentraciones de tiocianato, o sólo ascendente si se toman las concentraciones de molibdato, Lo cual parece indicar que en estas condiciones el tiocianato no influye, o lo que es lo mismo, el complejo de molibdeno y tiocianato no se forma y lo que en realidad se mide es bien el molibdeno en su valencia cinco o el complejo que éste forma con la hidrazina, confirmándose así lo antes expuesto de acuerdo con Desmukh & Srivastava (56)

Se intentó salvar esta interferencia -  
poniendo en juego otros factores, como la temperatura.  
El complejo rojo de molibdeno (V)-tiocianato es estable a alta temperatura (diferencia de los complejos de molibdeno (VI) amarillo y del hierro (III) rojo. En el experimento anterior una vez hecha la reducción con hidrazina se deja enfriar y luego se añade el tiocianato. Ahora se realiza un experimento también reduciendo con hidrazina a ebullición, se espera a que cese el burbujeo de nitrógeno y se añade, manteniendo caliente el líquido, el tiocianato. A tal efecto se toma 1 c.c. de molibdato amónico M/20, se acidula con 5 c.c. de ácido sulfúrico N y se hierve con hidrazina, como antes se indica, y sobre el líquido caliente se añaden - 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 c.c. de tiocianato potásico M/100 ahora se dejan enfriar, se pasan a sendos matraces aforados de 50c.c. y se completa volumen con agua. Por tanto en esta serie las relaciones de tiocianato a molibdato son 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,2 y 1,4. Además se mide el cero, es decir sin tiocianato. En la tabla damos los valores de la densidad óptica en función de la relación de tiocianato a molibdato.



$\lambda$	R = 0	R = 0,2	R = 0,4	R = 0,6
380	0,064	0,061	0,065	0,064
400	0,056	0,055	0,057	0,055
420	0,045	0,041	0,045	0,044

R = 0,8	R = 1	R = 1,2	R = 1,4
0,070	0,070	0,075	0,080
0,062	0,059	0,065	0,070
0,049	0,045	0,050	0,054

Como se ve, los valores son muy bajos y casi constantes, con un pequeño ascenso al final, lo cual afirma que la hidrazina interfiere porque en esta experiencia se ha trabajado con concentración constante de molibdato y la casi horizontalidad demuestra la pequeñísima influencia, aunque no nula por el ascenso final, del tiocianato en presencia de la hidrazina. El pequeño ascenso final demuestra que el tiocianato empieza a unirse al molibdeno para concentraciones más elevadas. De todas formas como son tan bajas las medidas carecen de valor. A la vista de todos estos resultados no se ha continuado aplicando éste método de trabajo.

2g<sub>1</sub>) Estudio espectrofotométrico de la reducción con tiocianato.

En vista de las grandes complicaciones que supone el empleo de hidrazina se pensó emplear - el propio tiocianato como agente reductor. El molibdato se reducirá con la cantidad correspondiente de tiocianato y el exceso de este último formará el complejo. Con ello se tiene la ventaja de que no se introduce ningún ión extraño. En el apartado 2h<sub>4</sub> se expondrá el mecanismo de esta reacción que se ha estudiado por métodos volumétricos. El producto de oxidación del tiocianato es el ditiocianógeno que se elimina por volatilización y no interfiere. El molibdeno pasa a valencia 5 y la estequiometría de la reacción corresponde a 1 mol de molibdato por cada mol de tiocianato.

Hay varias formas de operar según la temperatura. A temperatura ambiente operando con ácido sulfúrico concentrado, el complejo rojo se forma rápidamente como se indica en el apartado de reducciones, pero puede producirse una hidrólisis más o menos parcial, que en algún caso puede pasar desapercibida y como los productos de la hidrólisis tienen máximos propios de absorción en el espectrofotómetro, deberá tenerse en cuenta esta posibilidad. Operando con soluciones de ácido más diluido el proceso es muy lento ob

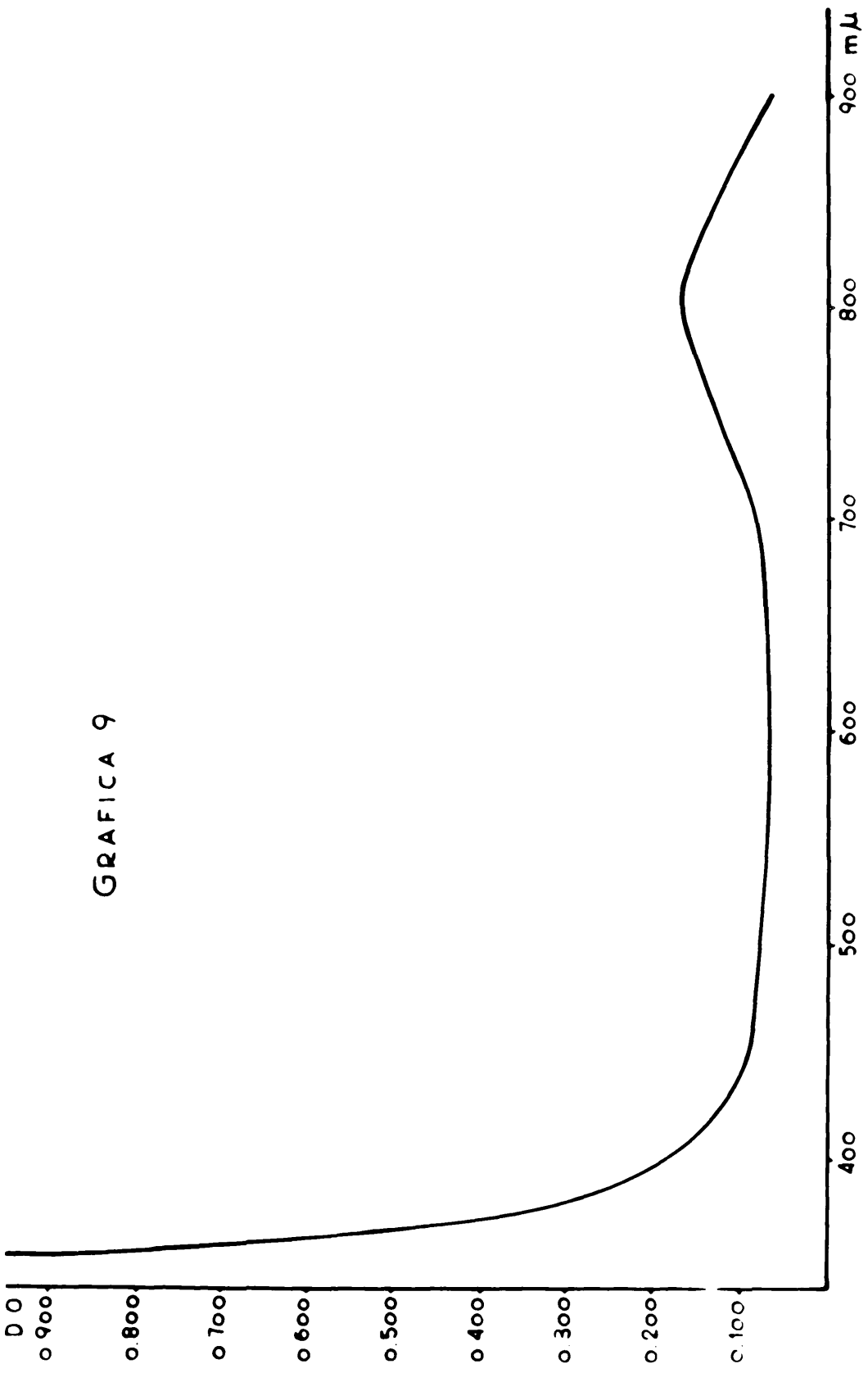
servándose una evolución paulatina durante varios días. La posibilidad de hidrólisis y de reducción incompleta deben tenerse presentes. Otra forma es operar a alta temperatura formando el complejo molibdato-tiocianato amarillo e hirviendo la solución. Se forma complejo rojo pero la dificultad estriba en saber si se ha formado todo o queda algo del amarillo o si se formó algún producto de reducción azul o verde, lo que complica el análisis. Otra forma es operar a alta temperatura, pero sin llegar a ebullición. Para ello se prepara al principio como antes y se coloca la solución en una estufa a 80-90° durante un cierto tiempo, luego se saca, se deja enfriar, se pasa a un matraz aforado y se enrasa. También existe el riesgo de hidrólisis. La inseguridad de estas medidas estriba en saber si la reducción es o no cuantitativa. De todas estas experiencias se han tomado muestras para su análisis cuantitativo por otros métodos (véase el correspondiente apartado).

Pasamos a describir algunos experimentos. En primer lugar se trabaja tomando 20.c.c. de molibdato amónico 1/2M, 50.c.c. de ácido sulfúrico 1,5N y tiocianato variable de tal forma que la relación de tiocianato a molibdato sea 1, 1,5, 2 etc. Se hierve un cuarto de hora y se deja enfriar. Se obtiene un color verde para la relación 1/1, y luego azul desde SCN<sup>-</sup>/

/  $\text{MoO}_4^=$  = 1,5 hasta 4 inclusive y violeta para 4,5 -  
 Luego se pasan a un matraz aforado de 50c.c. completándose volumen. Todas las soluciones obtenidas son verdes, excepto para la relación 4,5 que es violeta, como al principio. Las medidas efectuadas en el espectrofotómetro lógicamente no tienen valor y por tanto aquí no se consignan. Se podría haber seguido más allá de la relación 4,5 antes citada, pero a esta relación los valores de la densidad óptica se salen de escala.

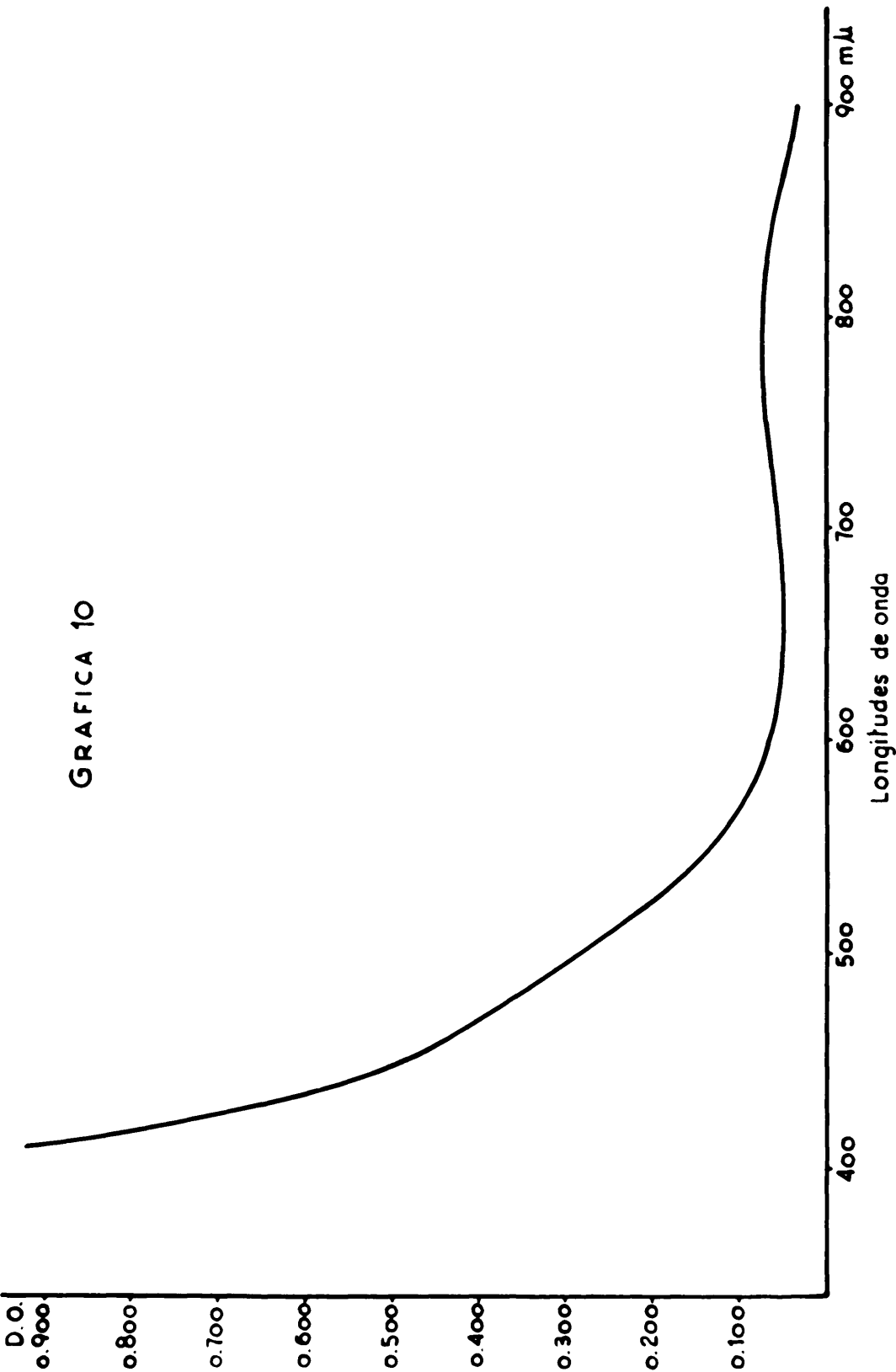
Trabajando con ácido sulfúrico concentrado, la formación del complejo es rápida y tiene lugar en frío. Siguiendo este método se ha preparado una serie análoga a la anterior habiéndose obtenido resultados muy dispares y anormales. Sin embargo las medidas son reproducibles dentro de márgenes no muy amplios. El hecho de que se forme rápidamente al principio, según se deduce de medidas volumétricas posteriores no quiere decir que la reacción sea total. Las primeras cantidades de complejo rojo se forman en seguida y luego va disminuyendo la velocidad de formación del complejo. Por ello se ha realizado el experimento siguiente: se toman 2 c.c. de molibdato amónico 0,5 M, 2, 3, 4 etc, hasta 16 c.c. inclusive de tiocianato potásico 0,5M también y se añade 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y se dejan evolucionar durante una semana, todo en frío. Luego se pasan a un matraz afo-

rado de 50c.c. en cada caso y con agua se completa volumen. La primera solución es verde, las siguientes azules y finalmente hay una transición continua desde el amarillo, pasando por el anaranjado hasta llegar al rojo, que empezando por el color claro llega a rojo intenso. Las gráficas IX, X y XI muestran los tres espectros de absorción correspondientes a los experimentos en que se han añadido 4 c.c., 9 c.c. y 12 c.c. de tiocianato respectivamente. La gráfica IX muestra al principio un descenso grande la densidad óptica desde 340 mμ hasta 400 mμ. Este descenso continúa pero menos acusado hasta 460 mμ para luego hacerse casi horizontal, hasta 725 mμ, para volver a subir y dar un máximo a 800 mμ. Como se indica antes la solución es azul. Todo esto parece indicar que la cantidad de tiocianato no ha sido bastante para reducir a todo el molibdeno y por eso se ha formado azul de molibdeno, con su máximo a 800 mμ. La gráfica X presenta un descenso inicial menos pronunciado pero más largo desde 370 mμ hasta 600 mμ, para hacerse casi horizontal hasta 725 mμ y luego sube muy poco para dar un máximo - mucho menos acusado que la gráfica anterior. La solución era roja. La cantidad de tiocianato ya es bastante para reducir al molibdeno y formar complejo y evitar casi la formación de azul de molibdeno. Por eso - el máximo prácticamente será suprimido y el tramo ho-



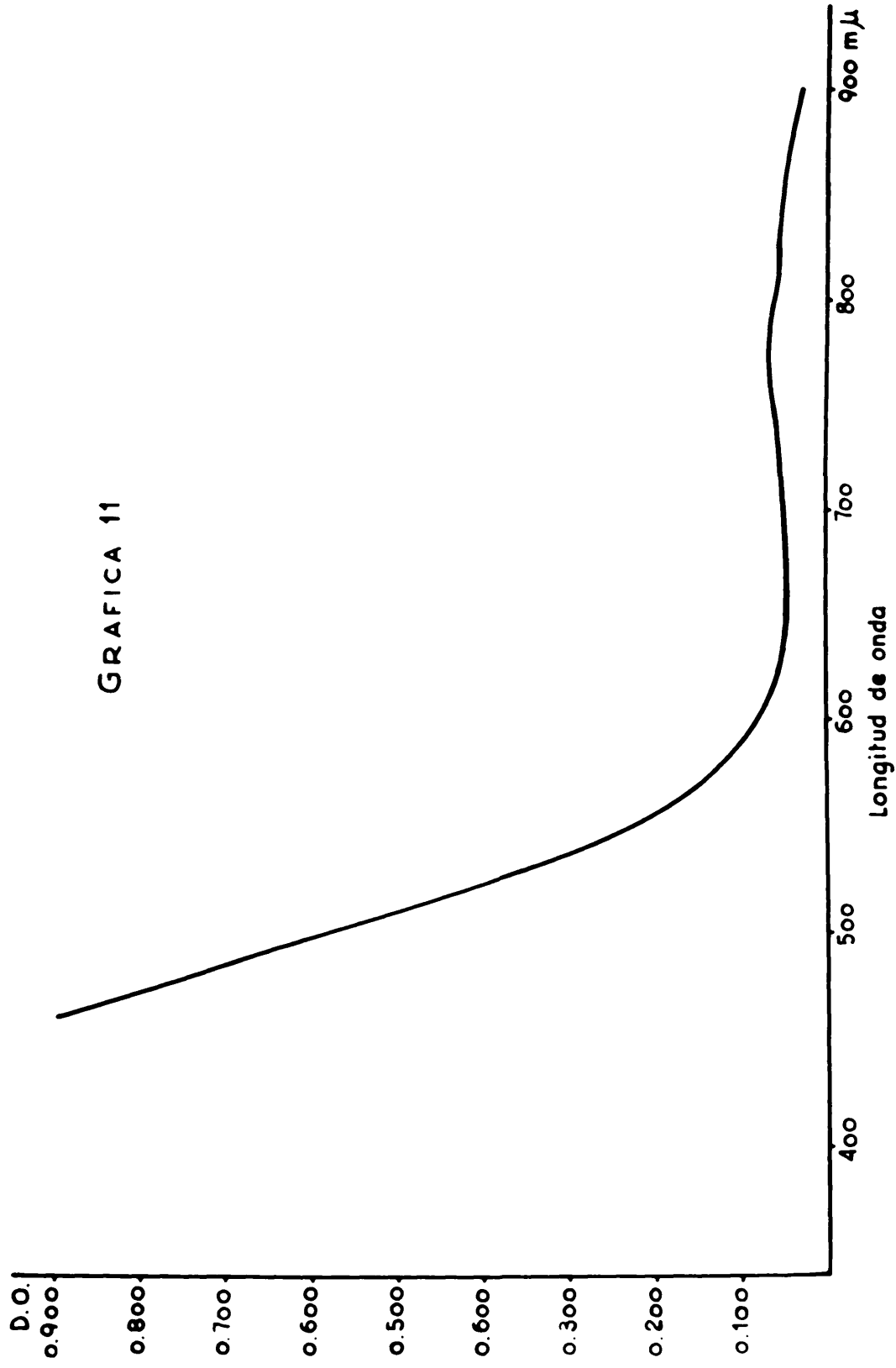
GRAFICA 9

concentraciones iniciales de molibdato 0.02 M de tiocianato 0.04 M de ácido 0.72 N



GRAFICA 10

concentraciones iniciales : de molibdato 0,02 M de tiocianato 0,09 M de ácido 0,72 N



concentraciones iniciales : de molibdato 0,02M de tiocianato 0,12M de ácido 0,72 N

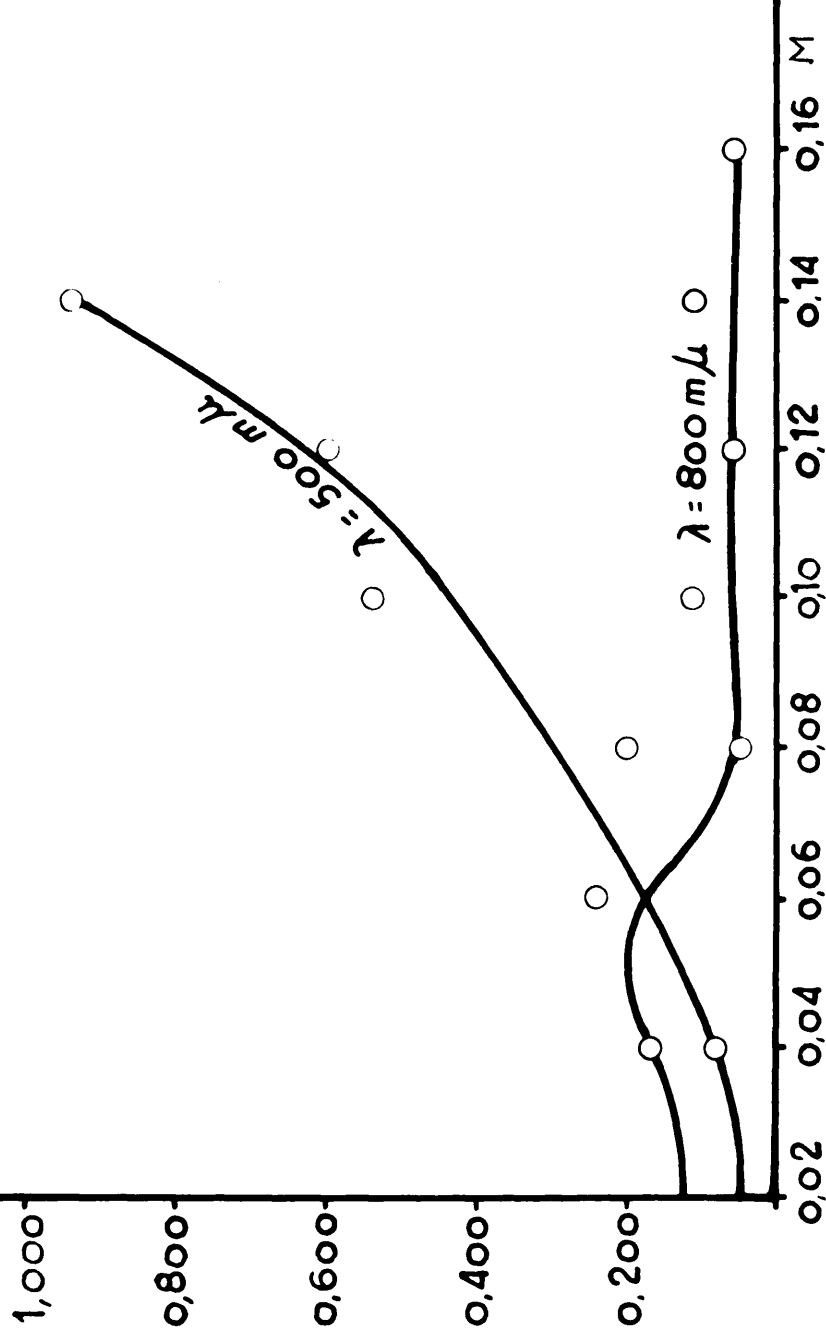


rizontal es mucho más pequeño. La gráfica XI puede describirse como la X. La cantidad de tiocianato es mayor y en la gráfica el descenso es menos pronunciado hasta 625 mμ y el tramo final casi es horizontal para bajar muy poco al final. En estas condiciones ya no se forma azul de molibdeno.

Como antes se ha dicho existe gran dispersión. Pero a fin de poder explicar el proceso se han elegido los valores de la densidad óptica a 500 mμ y 800 mμ. La primera curva de la gráfica XII muestra una función creciente con la concentración de tiocianato, lo cual demuestra la lenta formación del complejo rojo y que éste no es muy estable. En la misma gráfica a 800 mμ correspondiente a la absorción del azul de molibdeno muestra una función creciente al principio, para luego descender y dar un tramo algo descendente, lo cual indica que al añadir tiocianato al principio se va reduciendo el molibdato. La cantidad de tiocianato no es suficiente para reducir todo el molibdeno y formar el complejo. A medida que sube la cantidad de tiocianato, aumenta la cantidad de molibdeno reducido y por tanto la densidad óptica sube hasta un cierto valor en el cual la cantidad de tiocianato es suficiente para formar el complejo rojo y por tanto el azul disminuye y luego ya queda tan poco azul de molibdeno, que lo que en realidad se mide es la absorción del complejo rojo,

D.O.

GRAFICA 12



concentraciones de tiocianato

concentración de molibdato 0,02 concentración de 0,72 N

que en esta zona es muy pequeña.

Otra forma en que se ha operado es a temperatura alta sin llegar a ebullición, como se indicó antes. La temperatura se regula en estufa a 90° y la solución se deja un cierto tiempo que es una, dos o tres horas y también se hace a tiempo cero, es decir midiendo directamente sin meter en estufa. En este caso lo que se mide es la densidad óptica del complejo amarillo. Se hacen varias series en las que se varía progresivamente la cantidad de tiocianato. Para ello se toman en vasos de precipitados 2.c.c. de molibdato amónico 0,5M, cantidades variables de tiocianato potásico 0,5M, que luego se detallarán y 2,5 c.c. de ácido sulfúrico 10N. Se añade agua en el mismo vaso hasta 25 c.c. totales en toda la serie para que las pérdidas por volatilización sean las mismas en todos los experimentos. Luego se deja enfriar y se afora a 50c.c. Las cantidades de tiocianato se toman de tal forma que la relación inicial de tiocianato a molibdato sea 0,5, 1, 2,4 y 8. Para la relación 0,5 se obtienen los siguientes valores para la densidad óptica.

$\lambda$	t = 0	t = 1 hora	t = 2 horas	t = 3 horas
400	0,140	0,125	0,121	0,120
420	0,045	0,041	0,040	0,040
440	0,016	0,019	0,015	0,016

En estas experimentos la cantidad relativa de tiocianato es pequeña para efectuar doble operación de reducir al molibdato y formar el complejo rojo. Lo que aquí se mide es más bien la formación inicial del complejo amarillo y su destrucción, por eso las medidas son decrecientes. El hecho de que las medidas al cabo de una, dos o tres horas sean muy parecidas, indican que en estas condiciones la reacción prácticamente está terminada al cabo de una hora.

Para la relación 1 se obtienen los siguientes valores.

$\lambda$	t = 0	t = 1 hora	t = 2 horas	t = 3 horas
400	0,275	0,265	0,250	0,230
420	0,081	0,082	0,095	0,096
440	0,025	0,030	0,045	0,054

La cantidad de tiocianato en este experi

mento es doble que en el anterior, y por eso se puede suponer en principio que la reacción llega más allá - que la anterior. A 400 mμ se observa el mismo descenso que antes pero más acusado y a 420 y 440 mμ se observa un ligerísimo ascenso, que puede ser debido a que se empieza ya para esta concentración el complejo, pero es tan poco que las medidas son muy bajas.

Para la relación 2 se obtienen los valores siguientes

$\lambda$	t = 0	t = 1 hora	t = 2 horas	t = 3 horas
400	0,490	0,530	0,510	0,452
420	0,140	0,175	0,190	0,160
440	0,040	0,070	0,090	0,075

Aquí se observa a 400 mμ un aumento de la medida de la densidad óptica al igual que en las otras longitudes de onda y luego un descenso. Esto puede ser debido a que al principio, juntamente con el complejo rojo de molibdeno (V)-tiocianato se forme algo de azul de molibdeno y luego este último va desapareciendo y que el azul de molibdeno tenga una absorción más acusada a 400 que 420 y 440 mμ.

Para la relación 4 se obtienen los valores siguientes:

$\lambda$	t = 0	t = 1 hora	t = 2 horas	t = 3 horas
420	0,355	0,450	0,475	0,510
440	0,105	0,210	0,254	0,290

La cantidad relativa de tiocianato potásico es suficiente para formar el complejo y ya se ve regularmente el ascenso en las medidas. A 400 mμ son tan grandes las medidas que no se consignan.

Para la relación 8 la situación es la misma y las medidas las siguientes:

$\lambda$	t = 0	t = 1 hora	t = 2 horas	t = 3 horas
420	0,720	0,920	1,200	1,500
440	0,220	0,475	0,770	1,100

## 2h) ANÁLISIS DE LOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO Y TIOCIANATO

Con el fin de aclarar la composición de las soluciones que contienen los complejos de molibdeno y tiocianato en los distintos casos se han hecho algunas valoraciones volumétricas. Estas valoraciones han permitido un mejor conocimiento de las reacciones ocurridas, así como de los productos de partida y de los sistemas resultantes.

Los reactivos valorados utilizados han sido el ácido sulfúrico, dicromato potásico, permanganato potásico y tiocianato potásico.

En los párrafos siguientes se indican y comentan los resultados obtenidos.

### 2h<sub>1</sub>) Influencia de la acidez

Esta influencia se ha estudiado valorando con ácido sulfúrico. Esta valoración se ha llevado a cabo como una volumetría ácido-base utilizando el método potenciométrico, midiendo simplemente el pH a cada adición del ácido. Este método se ha aplicado al estudio de la formación del complejo molibdeno hexavalente, es decir el amarillo. Primero se ha trabajado con molibdato solo y se le ha valorado potenciométricamente con el ácido y luego el mismo molibdato con tiocianato se ha valorado con el mismo ácido. Se debe tener en cuenta la capacidad del ácido molibdico a formar poliacidos y la tendencia a precipitar en soluciones muy ácidas y la posibilidad de redisolución del precipitado en un exceso de ácido. También se ha podido comprobar que añadiendo gota a gota el ácido sobre una solución que contiene molibdato y tiocianato no se ve el color amarillo correspondiente al complejo molibdato-tiocianato hasta que la cantidad de equivalentes de ácido es aproximadamente igual a la de moles de molibdato.

Una cuestión importante, es saber de qué anión de molibdeno se parte. Las soluciones de molibdatos que se emplean en el laboratorio parten de ortomolibdato sódico o paramolibdato amónico. Añadiendo a este último el amoniaco necesario se pasa el paramolibdato a ortomolibdato. Según Chari (37) cuando se trata un paramolibdato con hidróxido amónico o potásico se degrada a ortomolibdato entre pH 5-7. Rao observa que el ortomolibdato con ácido clorhídrico forma polimolibdatos, por encima de tetramolibdatos, y con ácido nítrico examolibdato y que los polimolibdatos se hidrolizan a ácido molibídico y sal ácida que precipitan. Con ácido sulfúrico según el mismo autor, el anión sulfato retrasa inicialmente la formación de polimolibdato que sufre hidrólisis como los anteriores.

Se ha hecho tres valoraciones, la primera de molibdato solo, la segunda de molibdato con poco tiocianato y la tercera igual pero con mucho tiocianato.

En la primera valoración se toman 5 c. c. de molibdato amónico M y 50 c.c. de agua. Se valoran con ácido sulfúrico N. No se observa precipitado en toda la valoración.



cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH
0	5,5	2,0	4,8	4,0	3,8	6,0	1,5
0,5	5,4	2,5	4,6	4,5	2,6	6,5	1,4
1,0	5,2	3,0	4,3	5,0	2,1	7,0	1,3
1,5	5,1	3,5	4,0	5,5	1,6	7,5	1,1

A 8,0 c.c. el pH es menos que 1. En la segunda valoración se toman 5 c.c. del mismo molibdato anterior y 5 c.c. de tiocianato potásico M y 15 c. c. de agua. Se valora con el mismo ácido. Se observa precipitado cuando el volumen de ácido añadido es 7,5 c.c., precipitado que por agitación desaparece y reaparece al nuevo volumen de ácido añadido para también redisolverse y así hasta el final.

cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH
0	6,3	2,5	5,2	4,4	2,8	5,4	1,7	6,3	1,5
0,1	6,2	2,8	4,9	4,5	2,6	5,6	1,7	6,4	1,5
0,6	6,1	3,0	4,7	4,6	2,5	5,7	1,7	6,5	1,4
1,0	6,0	3,2	4,2	4,7	2,3	5,8	1,7	6,6	1,4
1,2	6,0	3,5	4,0	4,8	2,3	5,9	1,7	6,7	1,4
1,5	5,8	3,8	3,6	4,9	2,2	6,0	1,6	6,8	1,4
1,8	5,7	4,0	3,4	5,0	2,0	6,1	1,6	6,9	1,3
2,0	5,6	4,2	3,0	5,1	2,0	6,2	1,6	7,0	1,3
				5,3	1,8			7,1	1,3

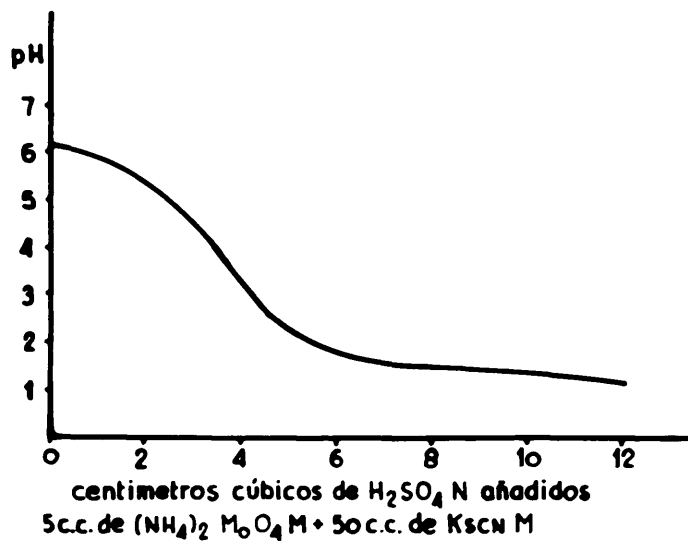
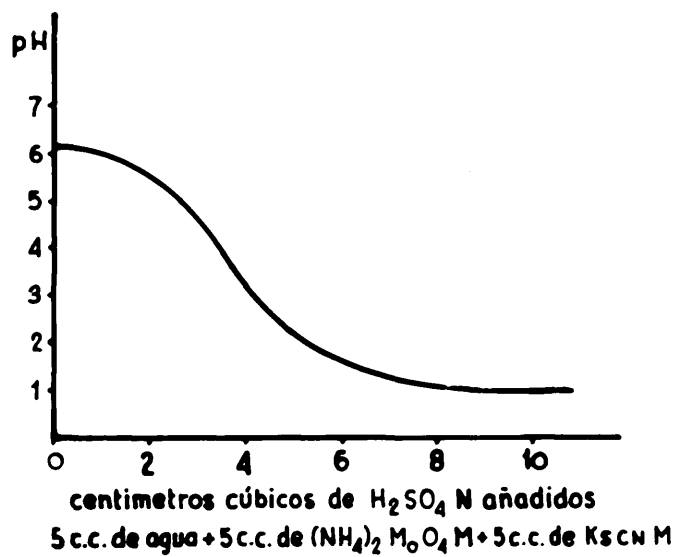
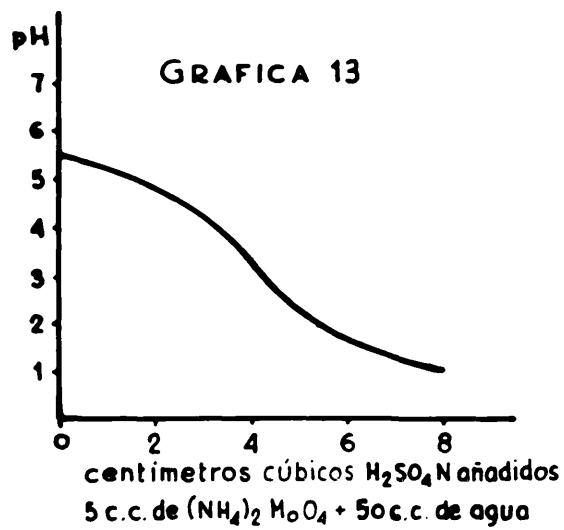
cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH
7,2	1,3	8,2	1,2
7,3	1,3	8,4	1,2
7,5	1,2	8,6	1,1
7,6	1,2	8,8	1,1
7,7	1,2	9,0	1,1
7,8	1,2	9,5	1,1
7,9	1,2	10,0	1,1
8,0	1,2	10,5	1,0

En la tercera valoración se toman otra vez 5c.c. de molibdato, 50 c.c. de tiocianato y se procede como antes. Cuando se han añadido 2 c.c. del ácido se observa precipitado. Todo lo expuesto para la tabla anterior se sigue aquí igualmente.

cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH	cm <sup>3</sup>	pH
0	6,2	2,5	5,1	5,0	2,1	7,5	1,5	10,0	1,3
0,5	6,1	3,0	4,5	5,5	1,8	8,0	1,5	10,5	1,3
1,0	6,0	3,5	4,0	6,0	1,7	8,5	1,4	11,0	1,2
1,5	5,8	4,0	3,7	6,5	1,6	9,0	1,4	11,5	1,2
2,0	5,5	4,5	2,7	7,0	1,5	9,5	1,3	12,0	1,1

Como puede observarse la cantidad del

molibdato es la misma para todos los experimentos. El pH a volumen cero de ácido es 5,5 para el molibdato solo, lo que indica sencillamente que el molibdato da reacción ácida. Siguiendo la misma observación en las otras tablas, el tiocianato sube el pH algo, pero como se ve la cantidad de tiocianato casi no influye en esta variación de pH. Siguiendo la valoración y observando la gráfica XIII se observa que el punto de equivalencia está en las proximidades de 4,5 c.c. es decir un poco antes del volumen de ácido que corresponde a la misma cantidad de molibdeno (5 c.c. en este caso). El salto sale prácticamente en el mismo sitio para las tres valoraciones, si bien la presencia de tiocianato agranda el salto, lo cual parece indicar que al principio el molibdato y el ácido reaccionan entre sí independientemente del tiocianato, lo cual está de acuerdo con lo expuesto anteriormente al tratar de la gráfica VIII correspondiente al párrafo 2f<sub>5</sub> de que la rama correspondiente a la variación de acidez va al principio por encima de la correspondiente a la variación de tiocianato, en las medidas espectrofotométricas. Otra cosa importante es que el aumento en la cantidad de tiocianato provoca la precipitación de ácido molíbdico al acidificar.



## 2h<sub>2</sub>) Estudio de la valencia del molibdeno en cada caso

Este estudio se ha llevado a cabo mediante valoraciones con dicromato o permanganato. Las de dicromato se han aplicado para valorar el molibdeno reducido con hidrazina o con mercurio, ya mencionados en el apartado de reductores y al describir las medidas espectrofotométricas también se ha nombrado la hidrazina. Se ha hecho una aplicación a la valoración conjunta de hierro y el molibdeno, como se describe más adelante.

Hemos aplicado el método de Suryanarayana y Gopala Rao de valoración de  $\text{Mo}^{5+}$  (43). Aquí se intenta valorar el molibdeno en valencia seis, pasando a valencia cinco con sulfato de hidrazina para confirmar la acción de este reductor. Se han seguido algunas variantes de los autores. El método operativo es el siguiente: se toma una cantidad de molibdato que no sea muy concentrada (menor que 0,1M), se añade ácido sulfúrico y sulfato de hidrazina y se hierve. La hidrazina se disuelve, el molibdato toma color amarillo y se desprende nitrógeno (ver pág 35). Se añade difenilamina y se valora con dicromato hasta viraje del indicador. De los centímetros cúbicos gastados de dicromato se calcula que el número de equivalentes de molibdato es el mismo que el de moles, luego el cambio de valencia es uno confirmando la ecuación que

se formuló en el apartado de reductores (pag 35 ). De acuerdo con los autores también se ha ensayado ácido clorhídrico y se ha podido observar que la reacción transcurre lo mismo que en medio sulfúrico. El mismo comentario se puede hacer respecto a difenilamina y difenilbenzidina. También se ha podido comprobar que el ácido fosfórico es beneficioso para la valoración y a demás que se puede trabajar a una concentración de ácido inferior a la dada por los autores, y que la menor concentración de ácido tanto sulfúrico como clorhídrico, puede ser suplida por el ácido fosfórico o por el vanadato amónico que actúa como catalizador, así como por el cloruro o sulfato mercurico (de este último se tratará más adelante) También hay que hacer constar que para concentraciones altas de molibdato (como 1M), la reducción con hidrazina es incompleta dando azul de molibdeno. Este azul de molibdeno se puede valorar con dicromato, sin empleo de indicadores, pues el viraje de azul a blanco, juntamente con el verde de la sal crómica es lo suficiente claro para verse, de acuerdo con - Busev y Eyn 11 (39) e incluso utilizando la difenilamina como indicador. Aunque parezca un contrasentido - el color azul de molibdeno no impide ver el color azul de la difenilamina oxidada. Al añadir dicromato el azul de molibdeno se va aclarando, para en las proximidades del punto final hacerse muy claro, casi incolor, has-

ta que se llega al punto final y el viraje se ve como cambia de azul muy pálido a azul o violeta oscuro. Tanto si se emplea la difenilamina como si no el resultado es el mismo y por los centímetros cúbicos gastados de dicromato se deduce que el número de equivalentes es solo la mitad del de moles, lo cual indica que si el molibdato será bastante concentrado se reduce sólo la mitad, o sea que se originan las valencias seis y cinco a partes iguales. Si la concentración se va disminuyendo desde 1 M hasta 0,1 M se comprueba que la proporción de  $\text{Mo}^{5+}$  que se va formando va aumentando hasta hacerse total para la concentración 0,1M. Por tanto éste método de reducción será bueno para concentraciones bajas, menores que 0,1M.

También se ha aplicado el dicromato a valorar algunas de las soluciones procedentes de la reducción con mercurio. En el apartado de polarografía se expone la acción del mercurio sobre el molibdato e incidentalmente sobre las sales férricas. Cuando una sal férrica en presencia de tiocianato se deja un cierto tiempo en presencia de mercurio se decolora, mientras que si se trata de un molibdato se colorea de rojo. El método que a continuación se expone va bien solo para concentraciones muy pequeñas.

Se valora una solución inicial conteniendo sulfato férrico, molibdato sódico, tiocianato potá-

sico y ácido sulfúrico, que está en contacto con mercurio y se valora con dicromato potásico N/100 y con difenilbencidina como indicador. El número de centímetros cúbicos de dicromato gastado indica en principio que el hierro intercambia una valencia, y dos el molibdeno. La discusión de este punto puede verse en la pag. 159

Cuando se emplea dicromato 0,1 ó 0,01 N o más concentrado hay muchas dificultades. Se han intentado valorar los complejos amarillos y rojos de molibdeno-tiocianato con dicromato. Aunque el color rojo del complejo puede servir de autoindicador al cambiar del rojo al amarillo, normalmente las valoraciones con dicromato requieren un indicador que pueden ser difenilamina o difenilbencidina, o el método potenciométrico. Tanto la difenilamina como la difenilbencidina prácticamente sólo son solubles en ácido sulfúrico concentrado. Al añadir el indicador a la solución a valorar puede precipitar y el viraje no se ve bien. El indicador se puede oxidar al aire dando resultados erróneos. Además el indicador, bien en su forma reducida, bien en la oxidada reacciona con el tiocianato dando una turbidez o precipitado de color verde o pardo y el viraje no se observa. Por otra parte el tiocianato puede consumir algo de dicromato interfiriendo la reacción; pero este proceso es tan lento que prácticamente no llega a introducir error en la valoración.



Todos estos inconvenientes, en primera fase, se pueden salvar añadiendo antes nitrato de plata para precipitar el tiocianato, pero al dejar libre el molibdeno, se corre el riesgo de que se oxide al aire. En el aparato referente a valoraciones con permanganato (pag107) se discutiran con más detalle estas posibilidades de valoración.

Como antes se ha indicado la valoración con dicromato se ha aplicado después de reducir con mercurio. Este método ha sido útil para intepretar algunos resultados en polarografía. El proceso operatorio consiste en tomar una solución de molibdato, otra de tiocianato y añadir el ácido hasta color amarillo y luego agitar con mercurio, hasta que cesa la primera fase de la reducción que se pone de manifiesto porque el mercurio recupera su tensión superficial como antes (ver - pag 41), en este momento se deja caer desde la bureta el dicromato hasta que el color rojo que se forma por agitación con el mercurio se vuelva amarillo, Si la valoración es rápida el mercurio no perturba, como puede comprobarse haciendo otra valoración después de separar el mercurio. El resultado es el mismo. Si una vez virado, se vuelve a agitar con mercurio, el color rojo reaparece y si se valora con dicromato gasta la misma cantidad, lo cual demuestra que la reacción es reversible y que el dicromato actúa más rápidamente que el -

mercurio. En estas condiciones el número de moles de molibdato y el de equivalentes de dicromato es el mismo, lo que supone la transferencia de un electrón por molibdeno, en el paso de un complejo a otro por la acción del mercurio.

En el apartado de reductores al citar la acción del sulfato ferroso se indicaron dos complejos de distinta tonalidad roja, que no es efecto de dilución sino que corresponden realmente a dos compuestos distintos, como allí suponíamos y aquí se confirma al gastar cantidades distintas de dicromato. Para llevar a cabo estas valoraciones se forma el complejo amarillo y se agita con mercurio hasta color rojo claro y se valora. Esta agitación si es muy violenta se lleva a cabo durante un minuto como máximo. Luego se repite el experimento, pero agitando durante dos o una hora hasta que el rojo no oscurece más y se valora. Es muy difícil de todas formas distinguir el color rojo claro del oscuro, pero la experiencia repetida muchas veces demostró que el rojo oscuro gasta doble cantidad de dicromato en su paso al complejo amarillo, que el rojo claro. Como el rojo claro según se ha expuesto más arriba supone la transferencia de un electrón, el rojo oscuro supone dos electrones en su paso al amarillo.

Hemos hecho constar que hay que agitar violentamente, porque si no el proceso es muy lento. Se

observa al principio un levísimo lecho rojo junto a la superficie del mercurio, que tarda horas enteras en difundir. Por agitación se vence esta pereza de difusión y la reacción es más rápida. Cuando se prepara el complejo amarillo y se abandona con mercurio se va reduciendo lentamente y valorando luego con dicromato se sabe cuánto se ha reducido. En la tabla se ilustran algunos valores

Horas transcurridas.	1	2	3	4	5/1/2	6	7	8
Equivalentes de $K_2Cr_2O_7$ por mol de molibdato.	0,70	1,11	1,31	1,56	1,71	1,75	1,88	1,97

Como se ve el proceso de difusión es - muy lento. La valencia cinco se forma totalmente poco antes de dos horas y la valencia cuatro en algo más de ocho horas. Esta última cifra es importante para poder interpretar los polarogramas de las soluciones dejadas en contacto con mercurio. Para comprobar cuál es la valencia del molibdeno en el complejo amarillo, se añade nitrato de plata, se calienta, filtra y valora. Tanto si se valora con dicromato o permanganato el consumo del agente oxidante es nulo. Luego es la valencia seis como habíamos supuesto. Las argentometrías descritas más adelante confirmarán estos resultados.

El permanganato es el otro oxidante clásico aplicado con fines parecidos al dicromato, aunque no siempre ni las dificultades encontradas ni los resultados obtenidos sean los mismos.

En las valoraciones con dicromato se empezó por el estudio de la reducción con hidrazina. En el caso del permanganato no es posible este estudio - porque el exceso de hidrazina, que no se elimina fácilmente consume permanganato y la cifra de la bureta es siempre muy alta respecto al valor teórico. Este hecho nos indica que en estas condiciones la hidrazina no consume dicromato y sí permanganato.

Luego se continua con las valoraciones de los complejos amarillo y rojo del molibdeno-tiocianato. Si bien en las valoraciones con permanganato normalmente no se emplean indicadores, en este caso el fuerte color de la solución prácticamente impide ver el viraje. Además el tiocianato consume indefectiblemente permanganato y su interferencia es mucho mayor que con el dicromato.

Estos inconvenientes se pueden evitar - con el empleo de nitrato de plata. Cuando se añade el nitrato de plata a una solución conteniendo alguno de los complejos de molibdeno-tiocianato se obtiene un precipitado rojo violáceo, que demuestra que en el precipitado de tiocianato de plata queda retenido molibde

no por adsorción. La operación se lleva a cabo con el líquido caliente, añadiendo muy despacio el nitrato de plata y agitando violentamente después de cada adición hasta que el precipitado que poco a poco se va aclarando quede blanco. No es conveniente llegar a la ebullición. El precipitado blanco, con el tiempo adquiere un tinte amarillento. Después de filtrado se procede a la valoración con permanganato. La reacción es muy lenta y se debe esperar un cierto tiempo después de cada adición. Sin embargo esta dificultad se salva muy bien añadiendo vanadato o ácido fosfórico y mejor ambos a la vez. Los resultados en estas condiciones son correctos.

Una cuestión interesante fué el observar que las valoraciones del complejo rojo iban mucho mejor cuando el reductor era mercurio o sal mercuriosa. Ambos pasan a ión mercurioso, que está presente luego a la hora de valorar. Se pensó en una acción catalítica del ión mercurioso. Para comprobarlo se hicieron algunas valoraciones añadiendo previamente sulfato o cloruro mercurioso en vez de vanadato. El resultado fué satisfactorio y confirmó la hipótesis. Aunque el vanadato es algo mejor, también el ión mercurioso es altamente beneficioso, y las dificultades antes dichas en la valoración se salvan también añadiendo una sal mercuriosa. Como la sal mercuriosa precipita al tiocianato el

ión mercurico puede sustituir al ión plata, si bien el exceso del ión precipitante que filtra, en el caso de la plata presenta la ventaja respecto al mercurio de catalizar la reducción tanto del dicromato como del permanganato, y por eso se ha preferido que esten presentes ambos a la vez.

Después de precipitar el tiocianato, el molibdeno reducido se oxida facilmente al aire. Esto puede evitarse de varias maneras. La más sencilla es - valorar en un erlenmeyer al que se añade un poco de bicarbonato para crear una atmósfera de carbónico, aunque su eficacia dura poco tiempo. Más eficaz resulta añadir ácido fosfórico concentrado antes de precipitar y recager el líquido que filtra sobre dicho ácido fosfórico. En estas condiciones, la oxidación al aire es prácticamente nula y como luego en la valoración el fosfórico favorece al reacción, este ácido es altamente útil. Además preserva de la oxidación durante horas enteras, hasta tal punto que desde la filtración se puede esperar una hora, con la particularidad de que si se valora al cabo de dicha hora, la valoración es más fácil, pues no es preciso calentar ni añadir sales de vanadio o mercurio, si bien estos tres factores siguen favoreciendo.

Una de las valoraciones efectuadas con permanganato se ha aplicado al estudio de la reacción de molibdatos con aluminio. Se separa el exceso de alg

minio y se valora observándose bien las tres etapas de oxidación desde la valencia tres, pasando por la cuatro y cinco, hasta la seis. La solución reducida se valora bien en frío, dado que el molibdeno (III) es reductor fuerte. Donde se pueden cometer errores es en la última etapa, por las razones antes expuestas. Se observa que el líquido pardo oscuro al añadir permanganato vi-  
ra a un color rosa más o menos violáceo, parecido al del permanganato que puede inducir a error. Al añadir más permanganato el color violáceo se aclara en vez de acentuarse hasta pasar a un color amarillo muy pálido y finalmente al seguir la valoración se llega al violeta que marca el punto final. Los centímetros cúbicos de permanganato revelan que en el primer paso pardo oscuro a rosa violáceo, es el paso de la valencia tres a - cuatro y que el color rosa violáceo es de molibdeno en su valencia cuatro. Al proseguir la valoración, el molibdeno se oxida de valencia cuatro a cinco, que es algo amarilla y por eso el color violáceo desaparece y final  
mente cuando todo el molibdeno, de valencia cinco se ha oxidado a la seis, da el conocido color violeta de exco-  
so de permanganato.

También se han aplicado estas valoraciones con permanganato al estudio de la acción reductora del propio tiocianato para deducir en cada caso el por  
centaje de molibdato reducido. En el apartado siguiente

se exponen los resultados.

2h<sub>3</sub>) Determinaciones de tiocianato

Se han aplicado al estudio de los complejos en el caso en que el mismo tiocianato actúa como reductor. La base de partida es que en la reducción de molibdato por el tiocianato se gasta una parte en la reacción y valorando después de la operación, restando del inicial se pueden calcular los moles de tiocianato que se han perdido por mol de molibdeno. El tiocianato se valora sencillamente por el método de Volhard; añadiendo nitrato de plata y valorando su exceso con tiocianato tipo con sulfato férrico como indicador.

En la valoración en el caso del complejo amarillo hay que tener en cuenta que cuando se está valorando el exceso de ión plata, el molibdato presente puede decolorar el complejo rojo de hierro-tiocianato del punto final por lo que se debe añadir un exceso de sulfato férrico. Si la valoración se lleva a cabo rápidamente, como es en una media hora como máximo desde que se forma el complejo hasta que se termina la valoración, el tiocianato se valora íntegro, es decir que no se consume en un fenómeno redox, lo cual está de acuerdo con los resultados encontrados al valorar con dicromato y permanganato. Como el precipitado es tiocianato de plata y el exceso se valora con otra solución de tiocianato, la interferencia es nula y por tanto existe la



ventaja de no tener que filtrar. Resumiendo, el método operatorio consiste en añadir nitrato de plata, ~~salen-~~tar un poco, luego la sal de hierro y se valora. Si se ha trabajado en medio muy ácido (1N o más) no es necesaria la adición de más ácido para evitar la precipitación de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , en caso contrario sí se debe añadir.

En el caso de la valoración del complejo rojo, se tropieza con algunas dificultades. En ~~primer~~ lugar al añadir el nitrato de plata despacio se observa el desprendimiento de vapores nitrosos por el ataque del ácido nítrico al tiocianato, y entonces los resultados que se obtienen son bajos. También es posible que el molibdeno en su valencia inferior reduce algo de ácido nítrico y origine vapores nitrosos; pero esto carece de importancia y no afecta a la cifra de la bureta. Pero los resultados obtenidos han sido algo bajos lo que nos demuestra que algo de tiocianato se pierde. El hecho de que en el primer caso el nítrico libre no perturba y aquí sí, parece indicar que el molibdeno en valencia cinco y no seis, cataliza o induce la oxidación del tiocianato por el ácido nítrico. Para salvar este inconveniente el nitrato de plata se debe añadir de golpe para que la precipitación sea muy rápida y el ácido nítrico liberado del nitrato de plata no tiene tiempo para actuar. Operando así las cifras encontradas han sido correctas. En esta operación los errores por adser-

ción pueden ser mayores que en el caso anterior, pero si se opera correctamente este error no llega a ser importante. La mayor causa de error es que algo de molibdeno se oxida al aire y el molibdato formado es fuertemente adsorbido por el precipitado en forma de molibdato de plata. Al añadir el tiocianato, en la fase final de la valoración, se produce la reacción



que transcurre lentamente, por lo que el punto final llega antes, resultando un error por defecto. Este error es el más grave de todos. Estos fenómenos de adsorción se podrían evitar en parte de dos formas; una añadiendo lentamente el nitrato de plata y agitando energicamente después de cada adición, pero como hemos dicho antes, la liberación de ácido nítrico crea otra fuente de error por destruir algo de tiocianato; la otra forma sería añadir ácido fosfórico que al formar un heteropoliácido impide la adsorción pero se debe tener en cuenta que el anión fosfato perturba la formación del complejo hierro-tiocianato en el punto final, lo cual obliga a añadir un gran exceso de sal férrica. No obstante, si se añade este exceso de sal de hierro los resultados de la valoración son buenos. El mejor método es invertir el orden de la adición es decir verter el líquido rojo sobre el nitrato de plata agitando violentamente.

tamente, luego se calienta y se valora. De esta forma hemos obtenido buenos resultados, sin que llegue a perturbar la presencia de pequeñas cantidades de ácido nítrico.

La cantidad de tiocianato que se gasta en reducir al molibdeno se ha determinado por el método descrito y se ha encontrado que la equivalencia es mol a mol y como la valoración con permanganato demuestra el cambio de un electrón por molibdeno la ecuación debe escribirse así:



El control de esta reacción es seguido por medidas espectrofotométricas después de distintos tiempos de permanencia en estufa a 90° según se ha indicado anteriormente (pág 82). Se han repetido las mismas operaciones, pero finalmente valorando con nitrato de plata o permanganato. Las cifras son bastante concordantes.

Para la relación 0,5, al cabo de una hora no se forma nada, al cabo de dos se consumen 0,02 moles de  $\text{SCN}''$  y al cabo de tres 0,05. Estas cifras indican que se ha formado muy poco  $\text{Mo(V)}$  y por eso las medidas en el espectrofotómetro eran muy parecidas. Como las medidas son muy bajas y suficientes para explicar las medidas - espectrofotométricas, no se continua.

Para la relación 1

	t= 1 hora	t= 2 horas	t= 3 horas
KSCN consumido en la reacción	0,0319	0,0600	0,1400
Mo <sup>5+</sup> formado	0,0293	0,0635	0,1368
Relación de - los anteriores	1,089	0,945	1,023
Porcentaje de molibdato reducido	3,08%	6,7%	13,9%

Para la relación 2

	t= 1 hora	t= 2 horas	t= 3 horas
KSCN consumido en la reacción	0,0484	0,0899	0,2095
Mo <sup>5+</sup> formado	0,0440	0,0977	0,1955
Relación de - los anteriores	1,100	0,920	1,071
Porcentaje de molibdato reducido	4,63%	10,3%	20,6%

Para la relación 4

	t= 1 hora	t= 2 horas	t= 3 horas
KSCN consumido en la reacción	0,2020meq.	0,2425	0,3202
Mo <sup>5+</sup> formado	0,1905meq.	0,2003	0,2541
Relación de los anteriores	1,060	1,21	1,26
Porcentaje de molibdato reducido	19,3%	20,3%	25,8%

Para esta relación la cantidad de tiocianato es ya lo suficientemente alta, para que se observen los errores por adsorción grandes. Por eso en la tabla siguiente sólo se dan los valores para el molibdeno.

Relación 8

	t= 1 hora	t= 2 horas	t= 3 horas
Mo <sup>5+</sup> formado	0,4885	0,6772	0,9738
Porcentaje de molibdato reducido	43,6%	61,0%	87,7%

Como se puede observar en las tablas la cantidad de molibdato reducido aumenta con el tiempo y

con la cantidad de tiocianato. La relación de tiocianato consumido a molibdato reducido se ve que es uno para las relaciones iniciales bajas y que la discrepancia de este valor es ya muy acusada para la relación cuatro. Estos resultados demuestran que en ningún caso se produce la reducción total y hay que tener en cuenta estos resultados para interpretar los valores obtenidos en el espectrofotómetro.

## 21) APLICACION DE LA POLAROGRAFIA

En este apartado se trata de estudiar - el comportamiento polarográfico del molibdeno en sus distintos estados de valencia, en presencia de cantidades variables de tiocianato, con el fin de aplicar los resultados obtenidos a la determinación analítica de - molibdeno y al conocimiento de los complejos que se - forman.

Como se utiliza electrodo de gotas de mercurio, se ha tenido en cuenta su efecto, del que ya se habló anteriormente.

Otros reductores utilizados han sido la hidrazina que ha dado resultados satisfactorios, y el cinc metálico.

### 21<sub>1</sub>) Análisis polarográfico del sistema molibdato-tiocianato en medio sulfúrico

Se pretende estudiar la influencia del ion tiocianato sobre el molibdato, en ácido sulfúrico como medio, utilizando el método polarográfico. Para ello se ha estudiado primeramente el polarograma molibdato-ácido sulfúrico y luego las variaciones que se - producen cuando al sistema se agregan cantidades crecientes de tiocianato.

Cuando se analiza el molibdato en fondo sulfúrico en concentración final del ácido 0,1N se ob-

tienen tres ondas cuyos potenciales de semionda son -0,05, -0,36 y -0,73 voltios y las alturas respectivas 2, 3, 5 y 4,7 microamperios para una concentración de 100 microgramos/ml.

Si se estudia el polarograma de oxidación se obtienen tres ondas cuyos valores de potencial de semionda son +0,03, -0,21 y -0,55 voltios (estos valores, para poderlos comparar, están dados en orden inverso). Además aparece una onda entre +0,2 y +0,3 voltios que se debe al mercurio.

En principio estas tres ondas se pueden atribuir a las tres etapas de reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  y  $\text{Mo}^{3+}$ . Desde el punto de vista analítico hemos comprobado que la mejor onda es la que sale a -0,36 y que su altura es proporcional a la concentración de Mo.

Si sobre el sistema anteriormente citado se agrega tiocianato, el problema se complica, porque el propio mercurio del cátodo actúa como reductor sobre el sistema. Esto ya ha sido estudiado anteriormente en los apartados de reductores y en las dicromato y permanganimetrías.

Como ya se ha indicado, al principio, esquemáticamente tiene lugar la reacción  $2\text{Mo}^{6+} + \text{Hg} \rightarrow 2\text{Mo}^{5+} + \text{Hg}^{2+}$  debido a que el ión tiocianato resta iones mercurícos al sistema y desplaza al equilibrio a la



derecha.

La acción del tiocianato es complicada y depende de su concentración. Cuando se introduce en el polarógrafo y se deja gotear el mercurio, tiene lugar la reacción antes expresada. Como ya se ha indicado, el molibdeno en su valencia seis forma un complejo amarillo con tiocianato. Si se añade mercurio y la concentración de tiocianato es adecuada, la solución enrojece.

Cuando se trabaja con una concentración de molibdeno de 100 microgramos/ml y manteniendo la misma acidez sulfúrica se añade tiocianato se observa que la solución resultante es incolora por debajo de 0,40N y amarilla a partir de dicho valor, expresado como concentración final de tiocianato.

Si se añade mercurio a estas soluciones se observa que enrojece a partir de una concentración de tiocianato aproximadamente 0,15N, valor que está por debajo de 0,40N. mencionado anteriormente como límite para la observación del color amarillo, lo cual indica que la constante de disociación del complejo pentavalente es más pequeña que la del hexavalente lo cual trae por consecuencia que el sistema mercurio-tiocianato sobre el molibdeno, además de la citada acción sobre el mercurio.

Cuando se analiza una solución de molibdeno, conteniendo tiocianato potásico 0,05N, operando siempre en medio ácido sulfúrico 0,1N, aparece una onda muy grande que corresponde al tiocianato. Esta misma onda se forma también cuando se polarografía el sistema ácido sulfúrico-tiocianato sin molibdeno, aunque dicho ~~sálta~~ se agranda por la presencia de molibdeno. En esta zona comprendida entre +0,4 y -0,2 voltios no se puede observar nada más que esa onda, pues cualquier otra queda enmascarada. Una segunda onda a -0,35 voltios aparece en el polarograma, valor que casi coincide con el -0,36 voltios del sistema sin tiocianato. En cambio la onda de -0,73 voltios, aquí no aparece.

Cuando se aumenta la concentración del ión tiocianato se mantienen aproximadamente los valores del potencial, si bien aunque hay dispersión de valores, se acusa un ligero descenso. Cuando se llega a 0,40N, valor para el cual, la solución es amarilla la onda es muy confusa.

A continuación exponemos los resultados obtenidos (Los valores de  $E_d$  se dan en voltios v.s.S. C.E. y el valor de  $i_d$  en microamperios, corresponde a concentración de 100 microgramos/ml de molibdeno).

Concen- tración de KSCN	0,05N	0,10N	0,15N	0,20N	0,25N	0,30N	0,35N	0,40N	0,45N
E <sub>1</sub> 1d	-0,36 14,5	-0,36 14,5	-0,33 13,5	-0,30 13,0	-0,34 10,5	-0,32 12	-0,29 14	-0,30 12	-0,26 13
Obser- vaciones	Soluciones incolores Con mercurio no se aprecia color		Soluciones incolores Con mercurio algo rojas (Transición)		Soluciones incoloras Con mercurio casiamente rojas		Soluciones incoloras Con mercurio apreciablemente rojas		Soluciones amarillas Con mercurio francamente rojas

A partir de este valor no se aprecian ondas y ya las dos últimas son muy dudosas. Observando estos resultados y comparándolos con los obtenidos en ausencia de tiocianato se deduce que la reducción polarográfica de  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  da un potencial de semionda que está muy poco influenciado por la presencia de  $\text{SCN}^-$ , lo que nos demuestra una vez más que los complejos que se forman son muy poco estables. En cambio la reducción hasta  $\text{Mo}^{3+}$  resulta impedida por la presencia de tiocianato. Si la concentración de tiocianato es elevada no se observa bien ninguna onda porque quedan enmascaradas por la onda propia del tiocianato.

Si las soluciones se dejan con mercurio y se polarografian al día siguiente se observa que las soluciones presentan un color que varía del amarillo al rojo pasando por el anaranjado.

A continuación damos algunos resultados de los análisis de estas soluciones

SCNK	0,10N	0,20N	0,25N
$E_2$	-0,27 y -0,57	-0,56	-0,60
$i_d$	3,5 y 5	7	8

La acción prolongada del mercurio trae como consecuencia el paso de  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ , según se ha demostrado anteriormente mediante valoraciones con dicromato, y al mismo tiempo la aparición de iones  $\text{Hg}^{2+}$  en la solución. Estos iones manifiestan una afinidad grande por los iones  $\text{SCN}^-$ , lo que nos hace pensar que esta nueva onda que aparece a  $-0,56\text{V}$ , que se desplaza al aumentar la concentración de tiocianato sea debida al complejo mercurio-tiocianato ya que hemos visto anteriormente que la reducción del  $\text{Mo}^{4+}$  no se pone de manifiesto en estas condiciones.

#### 21<sub>2</sub>) Análisis polarográfico de los productos de reducción del molibdato

En primer lugar se ha procedido a reducir una solución de molibdato conteniendo  $100 \mu\text{g/ml}$  de Mo. con hidrazina siguiendo el método descrito anteriormente y eliminando el exceso de reductor por ebullición. Se obtuvieron tres ondas con unos potenciales de semionda de  $0,00$ ,  $-0,40$  y  $-0,76$  voltios (v.s.S.C.E.) y con unas alturas de  $2,4$ ,  $2,8$  y  $5,8 \mu\text{A}$ .

A primera vista se observa que estas tres ondas aparecen a unos potenciales muy poróximos a los obtenidos para el molibdato en medio sulfúrico. Este hecho nos hizo pensar que el molibdeno en su valencia 6 no daba onda de reducción ya que los polarogramas de  $\text{Mo}^{+6}$  y de  $\text{Mo}^{+5}$  aparecen como casi iguales, hecho

que explicábamos por la acción reductora rápida del mercurio que pasaba del  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{5+}$ . Un análisis más detenido de la cuestión nos ha convencido de que esta hipótesis es poco verosímil ya que el mercurio directamente no actúa sobre el molibdato en medio sulfúrico, y sería necesaria la presencia de un agente complejante como el tiocianato para que esta acción tuviese lugar. Se debe tener presente que la hidrazina forma un complejo con el  $\text{Mo}^{+5}$  (56) y que su eliminación completa es difícil. La onda que aparece a 0,00 voltios no puede asignarse razonadamente a un determinado componente del sistema.

Se ha ensayado la reducción del molibdato con cinc o su amalgama según el método de Callahan (10) que consiste en actuar sobre el molibdato con amalgama de cinc en medio sulfúrico y luego verter el producto de la reacción sobre otra porción de molibdato. Operando de esta forma se obtienen soluciones azules o verdes. Si se polarografían estas soluciones se obtiene una onda muy elevada que corresponde al cinc y que enmascara las ondas posibles del molibdeno.

Si se hace la reducción con cantidades menores de amalgama de cinc, hasta formación de azul de molibdeno y se polarografía, se obtienen dos ondas a los potenciales -0,49, y -0,67 voltios (v.s.S.C.E.) - con alturas de 2,8 y 4 microamperios para la solución de 100 microgramos/ml. Si la reducción se hace con cinc los resultados son análogos.

## 2j) APLICACIONES ANALITICAS

De todo el estudio realizado sobre las propiedades y características del sistema Mo - SCN se han sacado algunas consecuencias y hecho algunas observaciones que pueden tener aplicaciones dentro de la Química Analítica. En este apartado se da cuenta de las posibilidades cualitativas y cuantitativas que ofrece este sistema estudiado.

Como el objeto fundamental de nuestro trabajo no ha sido el estudio detallado de un método determinado de análisis, solamente se da cuenta de las posibilidades encontradas, dejando para investigaciones posteriores el estudio particular y detallado de aquellos métodos que nos parecen más prometedores.

### 2j<sub>1</sub>) Reacción para el reconocimiento del ion mercurioso

En el apartado de reductores se han citado las sales mercuriosas, tanto solubles como insolubles. Ahora haremos una aplicación cualitativa para su reconocimiento. El sistema molibdato-tiocianato sirve para reconocer las sales mercuriosas. Para ello se forma el reactivo en el momento que se va a usar. Se añaden a 10 c.c. de molibdato amónico M, 50 c.c. de tiocianato potásico N y 20 c.c. de ácido N, que puede indistintamente ser sulfúrico, nítrico, fosfórico, o clorhídrico, hasta color amarillo. Luego se añaden sobre él

unas gotas del líquido a ensayar. Viraje instantáneo - de amarillo a rojo más o menos violáceo o negruzco (dismutación parcial del  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) indica ión mercurioso.

Interfieren todos los reductores, excepto arsenito y sulfito, que dan una reacción más o menos parecida o forman azul de molibdeno, así como las sales férricas que también dan color rojo con tiocianato. En este caso, como se puede trabajar con ácido fosfórico, se elige este ácido como medio. Sin embargo la reacción es selectiva dentro del primer grupo de cationes. Al líquido a ensayar se añade ácido clorhídrico; que precipitarán  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y algo de  $\text{PbCl}_2$ . Este último se disuelve en agua hirviendo, quedando los cloruros de plata y mercurio. Se toma un poco de precipitado con una varilla y se introduce en un vaso que contenga el reactivo molibdato-tiocianato. Viraje, de amarillo a rojo indica  $\text{Hg}_2^{2+}$ . El ión plata no interfiere, así como tampoco el plomo.

## 2j<sub>2</sub>) Aplicaciones de la reducción con ion mercurioso

Se ha intentado hacer uso de la reacción anterior, con el fin de valorar espectrofotométricamente el ión mercurioso. No obstante tiene algunas limitaciones. En primer lugar el ión mercurioso puede disminuir dando un precipitado negro de mercurio metálico, - molesto para la espectrofotometría. Esto ocurre a con-



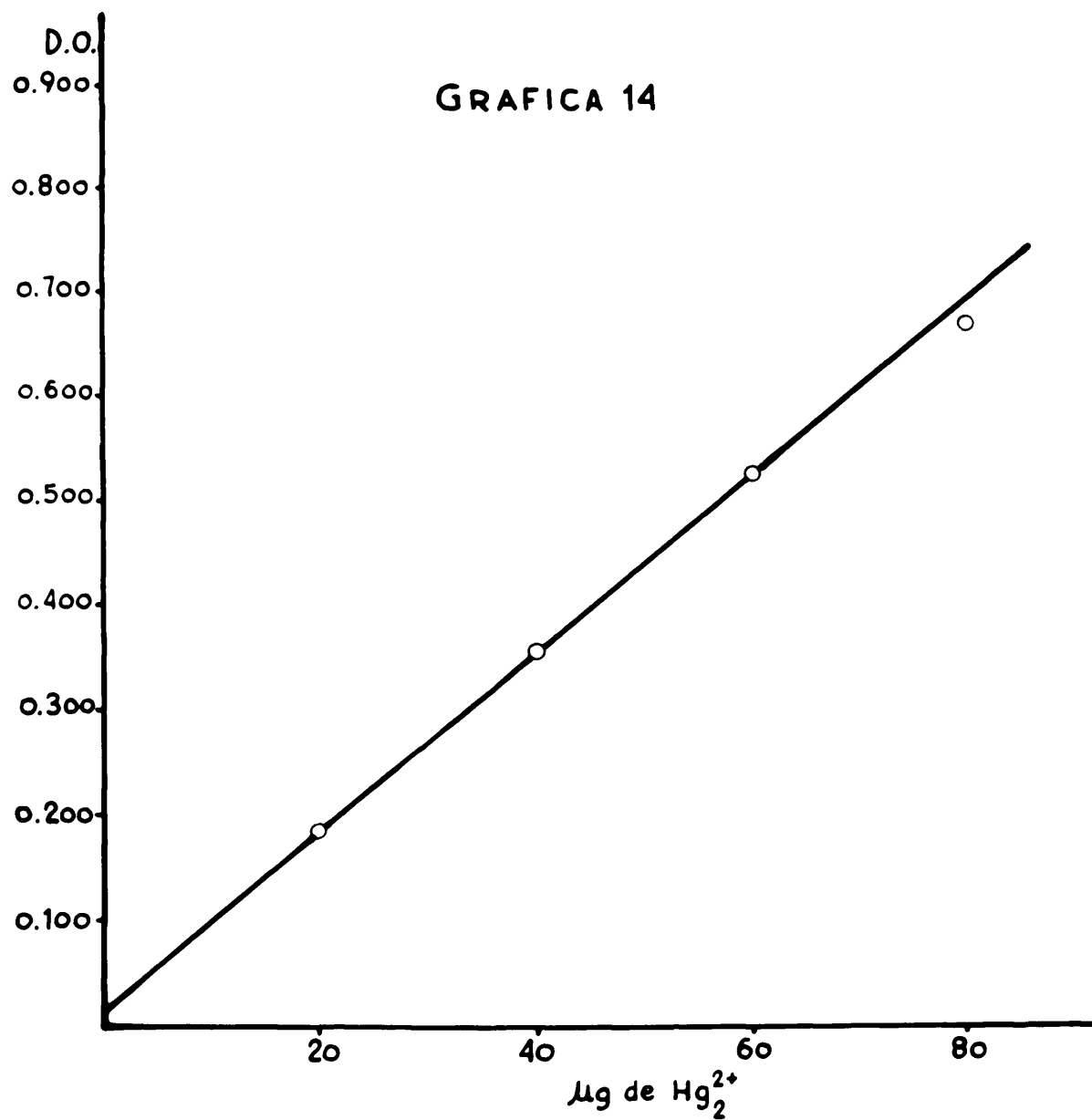
concentración alta relativamente de mercurio y baja de molibdato. Por eso se ve que anteriormente se citan cantidades grandes de molibdato. Es además sensible a la hidrólisis, por eso se trabaja a concentraciones altas de tiocianato. (Por esto a su vez se tropieza con la dificultad de dar medidas excesivamente altas en el espectrofotómetro). Las medidas hay que efectuarlas rápidamente porque el ión mercurioso formado, acaba decolorando la solución al cabo de una hora. Es de advertir que el ácido clorhídrico preserva mejor de la hidrólisis que el sulfúrico. Por ello estos experimentos se han efectuado en medio clorhídrico.

Trabajando con molibdato amónico 0,15 M tiocianato potásico 2 M y ácido clorhídrico, con cantidades crecientes de nitrato mercurioso, las densidades ópticas dan los siguientes valores ( $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ )

microgramos/ml de mercurio	0	20	40	80
Densidad óptica	0,010	0,185	0,355	0,670

La gráfica XIV muestra que para pequeñas cantidades de iones mercurioso, se cumple aproximadamente la ley de Beer.

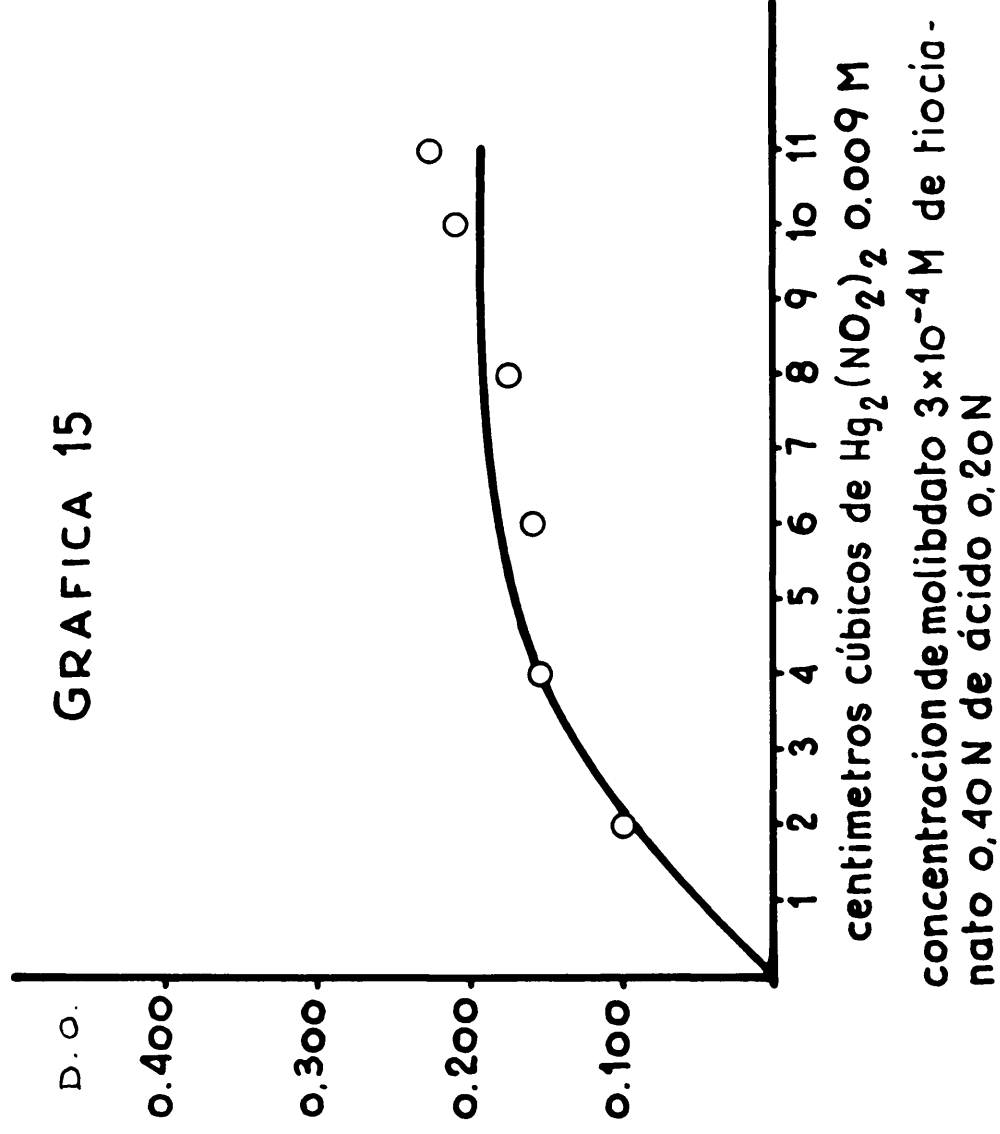
La gráfica XV se ha construido para determinar hasta qué grado de valencia la sal mercuriosa reduce al molibdato. Se ha preparado una serie tomando



10 c.c. de molibdato amónico 0,03M, 20 c.c. de tiocianato potásico 2N y se han acidulado con 20 cl. c. de ácido clorhídrico. A cada una de ellas se añaden cantidades crecientes de nitrato mercurioso 0,09N y todas se aforan a 100 c.c. Al principio, cuando hay poco mercurioso, se va formando el complejo, que sigue la ley de Beer., hasta llegar al punto de equivalencia, en que ya no se forma más complejo, por lo cual, como la concentración es constante, se debe obtener un trazado más o menos horizontal. Las medidas efectuadas a 580 y 590 mμ dieron las siguientes densidades ópticas.

cm <sup>3</sup> de Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	D.O. a 580	D.O. a 590
0	0	0
1,0	0,050	0,035
2,0	0,100	0,068
3,0	0,135	0,090
4,0	0,155	0,105
5,0	0,175	0,122
cm <sup>3</sup> de Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	D.O. a 580	D.O. a 590
6,0	0,162	0,110
7,0	0,152	0,105
8,0	0,175	0,120
9,0	0,210	0,106
10,0	0,210	0,161
11,0	0,225	0,140

GRAFICA 15



Debido a las perturbaciones antes señaladas se ve una dispensión de valores. La curva media a 580 mμ sale aproximadamente como muestra la gráfica, y trazando la tangente en cero corta el trazado casi horizontal entre 3 y 4. centímetros cúbicos. El cambio de valencia debe ser número entero. Para que el  $\text{Mo}^{6+}$  gane uno, dos o tres electrones los valores teóricos son 3,33 6,66 ó 10,00 centímetros cúbicos, y por lo tanto se ve que el valor teórico que se aproxima más al valor gráfico es el primero. Por tanto el ión mercurioso reduce al molibdeno de valencia seis a valencia cinco.

Otras posibilidades que serán objeto de investigaciones posteriores son la valoración fotométrica de molibdato utilizando como reactivo valorante el nitrato mercurioso, en presencia de tiocianato y a la inversa, la valoración fotométrica de ión mercurioso - empleando como reactivo valorante una solución que contiene molibdato al que se le ha añadido recientemente tiocianato.

### 2j<sub>3</sub>) Aplicación de la reducción con sulfato ferroso

La sal ferrosa reduce al complejo molibdato-tiocianato amarillo al complejo rojo, a la vez que ella se oxida a sal férrica dando color rojo también con tiocianato exaltando el color y permitiendo determinar cantidades más pequeñas de molibdeno que las que

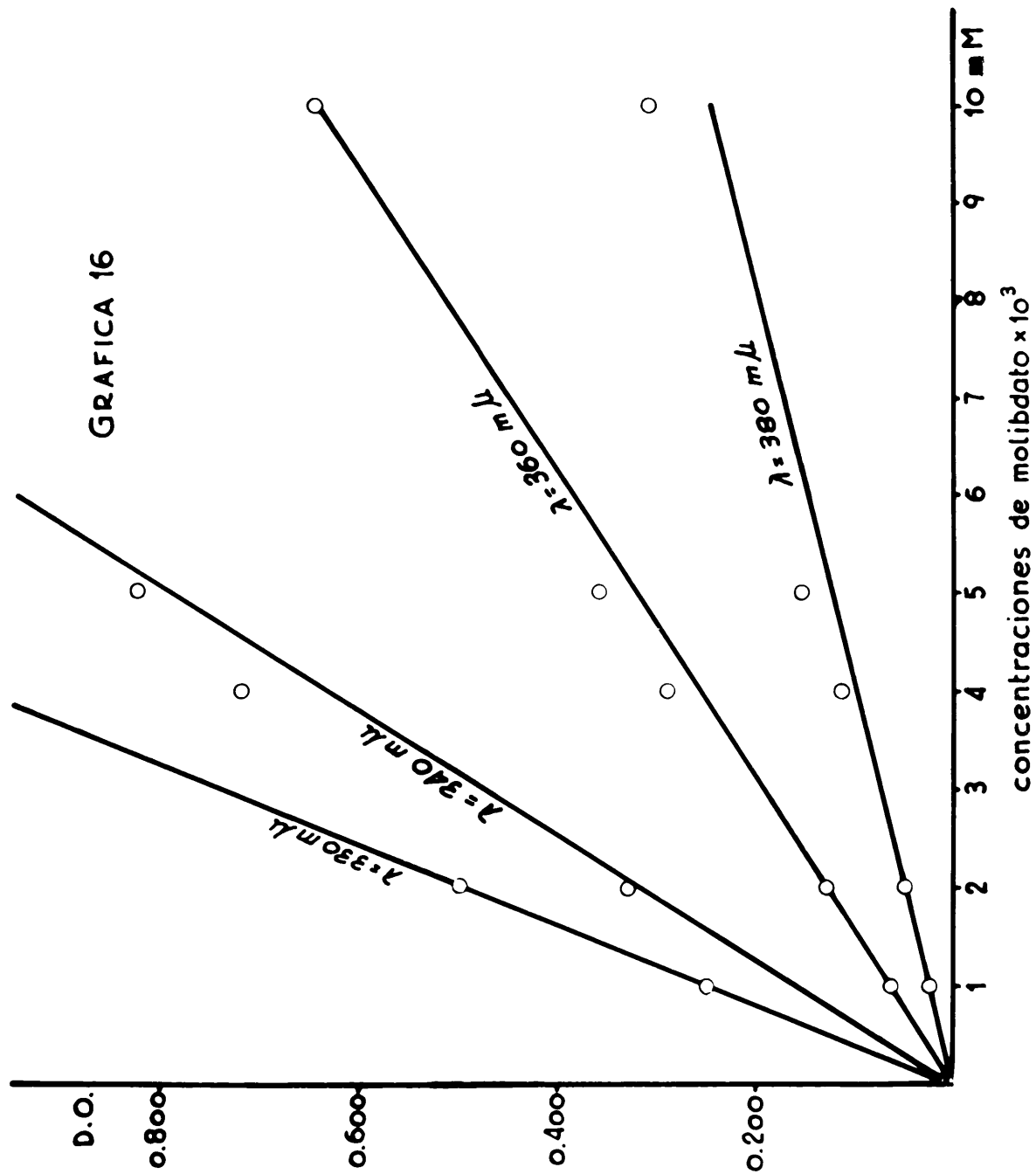
se determinan utilizando otros reductores. Estas medidas se han llevado a cabo espectrofotométricamente.

Como las soluciones de sal ferrosa se pueden oxidar al aire, se ha preferido tomar una cantidad pesada, en cada experimento, de sal de Mohr y disolver dicha cantidad en el momento de usarse. Se calcula la cantidad equivalente de sal ferrosa en cada caso y se toma un pequeño exceso.

En la tabla exponemos los resultados trabajando con concentración de tiocianato 0,15N y ácido sulfúrico 0,40N a 340, 360 y 380 mμ.

$\text{MoO}_4^{=}$	0	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$
D.O. a 340	0	0,160	0,330	0,720	0,825	1,800
D.O. a 360	0	0,065	0,130	0,290	0,360	0,770
D.O. a 380	0	0,025	0,050	0,115	0,155	0,310

Como se ve cumple la ley de Beer bastante bien para concentraciones hasta  $4 \times 10^{-3} \text{M}$  en molibdato. Esta posibilidad se sugiere como método colorimétrico para la determinación de pequeñas cantidades de molibdato y que ofrece la ventaja sobre los métodos que utilizan otros reductores que da una mayor sensibilidad y puede usarse en medio acuoso sin extracción con disolventes orgánicos. También se han efectuado medidas para concentraciones más bajas de molibdeno, hasta  $10^{-4} \text{M}$ .



Para estos valores, como la densidad óptica a 380 mμ es ya muy baja, recomendamos medir a 320 mμ. Cosa importante en este caso es que el exceso de sal ferrosa no interfiere, sin más que tomar la precaución de medir rápidamente, como demuestran las medidas espectrofotométricas.

#### 2j<sub>4</sub>) Precipitación del sulfuro de molibdeno

Como ya es sabido, al pasar corriente de gas sulfhídrico sobre una solución de molibdato, hay una reducción parcial y luego precipita el sulfuro de molibdeno. Esta precipitación de ordinario es difícil y no es cuantitativa si no se toman precauciones especiales, y además el sulfuro es coloidal y difícil de filtrar. En un trabajo anterior Burriel y Maceira (64) resuelven este problema operando en fase homogénea con tioacetamida en medio ácido, preferente perclórico. La tioacetamida se va hidrolizando dando iones sulfuro, - que precipitan al molibdeno. Estudian diversos factores como tiempo, concentración de reactivos, temperatura - etc, llegando a establecer las condiciones para la precipitación cuantitativa. Hemos observado que cuando se parte del complejo rojo molibdeno-tiocianato la precipitación es más sencilla. Se añade amoníaco hasta alcalinidad y sobre el líquido caliente se pasa sulfhídrico hasta obtener el color rojo de la tiosal de molibdeno. Luego se acidula con ácido clorhídrico o sulfúrico y se



deja reposar. La solución que queda al filtrar es totalmente incolora y no azul y el precipitado filtra muy bien. Luego se calcina a trióxido y se pesa como en gravimetrías ordinarias.

Aunque no ahondamos más en este tema creemos que es un camino prometedor que nos proponemos estudiar más adelante.

## 21<sub>5</sub>) Valoración polarográfica de molibdeno en aceros

Se trata de determinar molibdeno en acero. Como es sabido el constituyente principal es el hierro y a éste es al que hay que tener en cuenta por las interferencias que pueden suponer.

Como la determinación de molibdeno requiere trabajar en medio ácido, vamos a considerar brevemente en este medio al hierro: El catión férrico da una onda de reducción aproximadamente a  $-0,1$  v. y el ferroso da otra onda a  $-1,33$  voltios (v.s.S.C.E.). Como se puede observar la segunda onda sale muy distanciada del molibdeno y por tanto no interfiere; en cambio la primera sí que interfiere si la concentración de catión férrico es muy grande. Cuando se disuelve el acero en un líquido de ataque (ácido clorhídrico, nítrico, perclórico, etc.). Se forma sal férrica que habrá que eliminarla o pasarla a ferrosa, o bien separar el molibdeno. El método seguido en este trabajo consiste primeramente en disolver la muestra en ácido clorhídrico y -

una vez disuelta añadir cloruro estannoso, para reducir al hierro. El éter extrae al hierro férrico pero no al ferroso y al estaño (II en un 15%, al estaño (IV) 17% y al molibdeno el 80-90%. Se extrae con éter pasarán el molibdeno, algo de estaño y quizás algo de sal férrica que hubiese quedado sin reducir. Una vez separado el extracto etéreo, se desprecia la solución acuosa y se opera con la etérea, expulsando previamente el éter. El residuo se disuelve en ácido sulfúrico y se diluye hasta que el ácido sea 0,1N. El estaño se hidroliza precipitando hidróxido que se separa por filtración y el líquido filtrado se lleva al polarógrafo. En el polarograma se toma la primera onda a -0,32v.

A fin de comprobar el método, se analizaron tres muestras de acero por el método descrito y con los datos obtenidos del análisis polarográfico - se calcularon los porcentajes de molibdeno, que previamente se determinaron por los métodos químicos ordinarios. Los resultados se dan en la tabla

Análisis polarográfico del Mo	Análisis químico	Diferencia
Acero 1		
Porcentaje 0,191%	0,190%	+ 0,001
Acero 2		
Porcentaje 0,670%	0,660%	- 0,010
Acero 3		
Porcentaje 0,185%	0,187%	+ 0,002

### CAPITULO TERCERO

#### DISCUSION DE DATOS Y RESULTADOS

En este capítulo se recopilan los resultados obtenidos en la parte experimental y se discuten y comentan dichos resultados, efectuando cálculos cuantitativos con el fin de calcular las posibles fórmulas de los complejos y sus constantes de disociación y además se relacionan los resultados obtenidos por los diversos métodos, antes expuestos en el capítulo II "Parte Experimental".

En el caso de los complejos amarillos se ha podido tener una idea de la estabilidad e índices de coordinación por aproximaciones sucesivas. En cambio no ha sido posible en el caso de los complejos rojos, de-

bido a las dificultades experimentales de obtener de forma cuantitativa los complejos de molibdeno y tiocianato.

### 3a) Discusión de la gráfica I

Vamos a hacer unos cálculos e hipótesis sobre esta gráfica. Llamaremos  $x$  a la molaridad del molibdato a lo largo de la curva. La molaridad del tiocianato en cada punto será  $0,80-4x$ .

Vamos a suponer que hacia la izquierda de la curva, en la parte en la cual hay un exceso amplio de tiocianato, existe un equilibrio de disociación entre dos complejos de molibdeno y tiocianato según el esquema



Este supuesto es bastante razonable en esta zona. A este equilibrio se le puede aplicar la ley de acción de masas.

$$\frac{[\text{Mo}(\text{SCN})_a] [\text{SCN}']^{b-a}}{[\text{Mo}(\text{SCN})_b]} = K$$

(En los complejos se prescinde de poner cargas, puesto que se desconocen  $a$  y  $b$ ).

Suponiendo, como punto de arranque, que

todo el molibdeno se halle en la solución en forma de uno y otro complejo, en esta zona de la curva se cumplirán las relaciones siguientes: llamando  $C_a$  y  $C_b$  a las respectivas concentraciones de los complejos en el equilibrio

$$X = C_a + C_b \quad (2)$$

$$0,80 - 4x = [\text{SCN}'] + aC_a + bC_b \quad (3)$$

$$K C_b = C_a [\text{SCN}']^{b-a} \quad (4)$$

Derivando respecto a  $x$  estas tres ecuaciones queda:

$$\frac{d C_a}{dx} + \frac{d C_b}{dx} = 1 \quad (2')$$

$$\frac{d [\text{SCN}']}{dx} + a \frac{d C_a}{dx} + \frac{d C_b}{dx} = -4 \quad (3')$$

$$K \frac{d C_b}{dx} = \frac{d C_a}{dx} [\text{SCN}']^{b-a} + C_a(b-a) [\text{SCN}']^{b-a-1} \cdot \frac{d [\text{SCN}']}{dx} \quad (4')$$

Habr  un punto de la curva para el cual el valor de  $C_b$  sea máximo. En este punto su derivada habrá de an larse. Por tanto igualando a cero dicha derivada y sustituyendo se obtiene

$$\frac{d C_b}{dx} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d C_a}{dx} = 1 \quad (6)$$

$$\frac{d [\text{SCN}^-]}{dx} = -(4+a) \quad (7)$$

$$[\text{SCN}^-] - C_a(b-a)(4+a) = 0 \quad [\text{SCN}^-] = C_a(b-a)(4+a) \quad (8)$$

La densidad óptica medida en esta zona será la suma de la correspondiente a ambos complejos, o sea

$$D = D_a + D_b = K_a C_a + K_b C_b$$

siendo  $K_a$  y  $K_b$  los respectivos coeficientes de extinción molar de los complejos.

De la observación de la gráfica I, y - otras, que se expondrán a continuación, se puede deducir que  $C_b$  es pequeña, o sea que el equilibrio (1) está muy desplazado hacia la derecha; de otra forma no se explicaría que se obtengan curvas crecientes aun para cantidades grandes de tiocianato, sin llegar a un tramo horizontal.

Igualmente se deduce que  $K_b$  ha de tener un valor muy grande, mucho mayor que  $K_a$ .

Para el punto  $x=0,01M$  (2ml de molibdato 0,610  
0,5M),  $D$  vale 0,610, es decir que  $K_b > \frac{0,610}{0,010} = 61$ ; Si en este punto la concentración de complejo  $\text{Mo}(\text{SCN})_b$  fuera 0,01M,  $K_b$  sería igual a 61; pero aquí dicha concentración debe ser como en todos los puntos, más pequeña, por lo cual  $K_b$  será, con toda seguridad, mayor que 61.

$$K_b > 61$$

Para localizar el máximo de D, se puede derivar la ecuación (9)

$$\frac{dD}{dx} = k_a \frac{dC_a}{dx} + k_b \frac{dC_b}{dx} \quad (10)$$

y anular el valor de la derivada. Por lo cual resulta

$$K_a \frac{dC_a}{dx} + k_b \frac{dC_b}{dx} = 0 \quad (11)$$

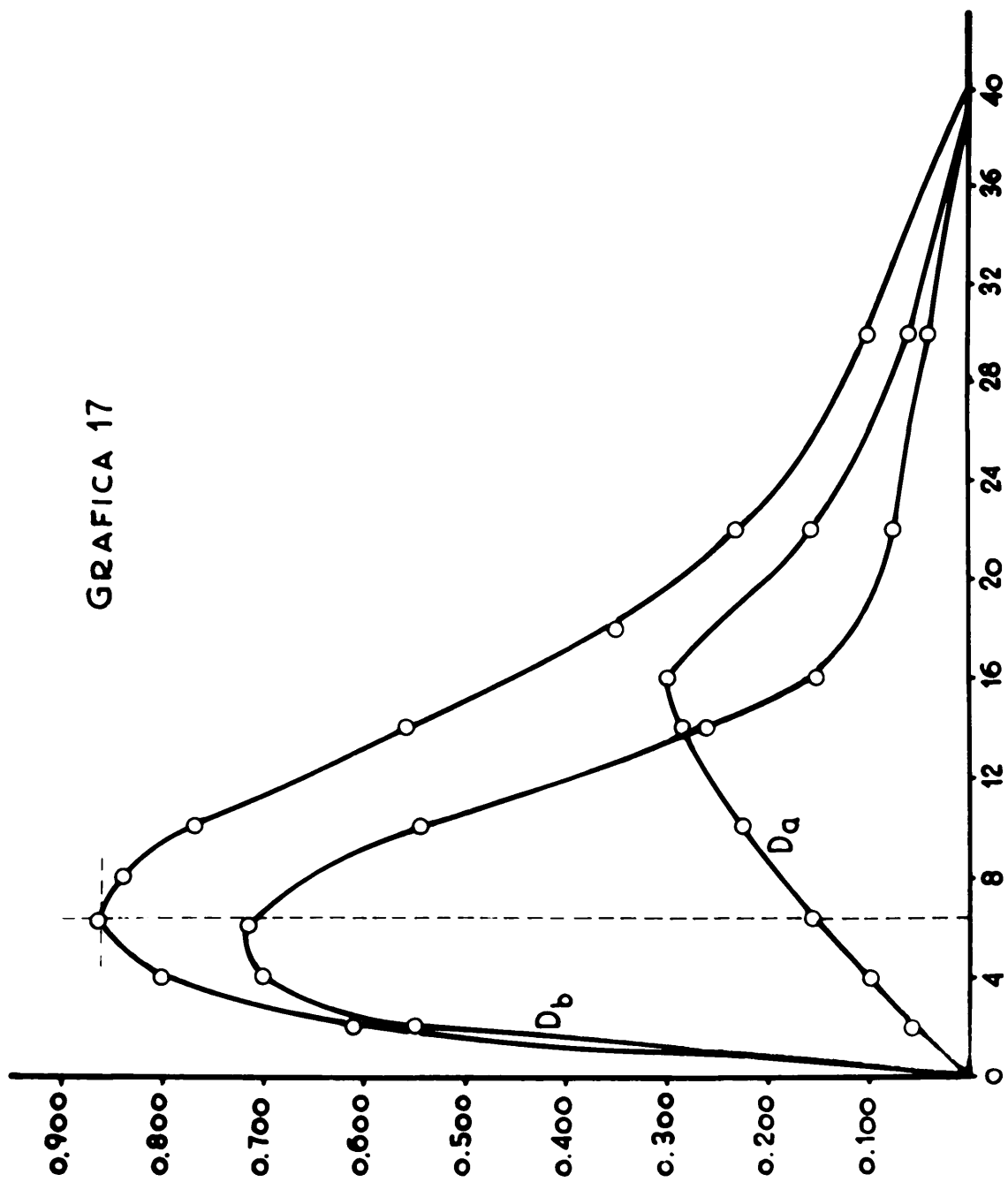
Esta ecuación (11) demuestra que el máximo de D no está situado en el mismo valor que el de  $C_b$  (o  $D_b$ ), porque para que ello ocurriera debiera ser cero el otro sumando, es decir  $\frac{dC_a}{dx}$  cosa muy poco probable. La situación relativa de las curvas debe ser como muestra la figura 17.

Sin embargo, teniendo en cuenta que  $k_b$  es muy grande, se puede suponer en primera aproximación que la posición de ambos máximos de D y  $C_b$  corresponden al mismo valor de x, y entonces se pueden aplicar las ecuaciones (6), (7) y (8) para estudiar la posición del máximo

$$[SCN'] = C_a (b-a) (4+a) \quad (8)$$

que juntamente con

GRAFICA 17





$$C_b = \frac{0,80 - 4x - (\text{SCN}') - aC_a}{b}$$

nos van a permitir tantear los posibles valores de  $a$  y  $b$ .

Valores deducidos de la gráfica para el máximo

Molaridad total de molibdeno,  $x = 0,032M$

Molaridad total de tiocianato,  $0,80 - 4x = 0,672M$

Necesariamente  $C_a$  ha de ser algo inferior a 0,032, puesto que algo de molibdeno se encuentra en forma de complejo  $\text{Mo}(\text{SCN})_b$ .

En la tabla siguiente se resumen los tanteos realizados:

<u>b</u>	<u>a</u>	<u>(b-a) (4+a)</u>	<u>(SCN') para <math>C_a = 0,03</math></u>
7	6	$1 \times 10 = 10$	0,30
7	5	$2 \times 9 = 18$	0,54
7	4	$3 \times 8 = 24$	0,72
6	5	$1 \times 9 = 9$	0,27
6	4	$2 \times 8 = 16$	0,48
6	3	$3 \times 7 = 21$	0,63
5	4	$1 \times 8 = 8$	0,24
5	3	$2 \times 7 = 14$	0,42
5	2	$3 \times 6 = 18$	0,54

$aC_a$	$([SCN']) + aC_a$	$0,672 - ([SCN'] + aC_a)$	$C_b$	$61.C_b$
0,18	0,48	0,192	0,0274	1,671
0,15	0,69	---	---	---
0,12	0,84	---	---	---
0,15	0,42	0,252	0,042	---
0,12	0,60	0,072	0,012	0,732
0,09	0,72	-	-	-
0,12	0,36	0,312	0,0624	-
0,09	0,51	0,162	0,0324	-
0,06	0,60	0,072	0,0144	0,915

En primer lugar hay que tener en cuenta que  $C_b$  no puede ser negativo. Por tanto los valores de  $[SCN'] + aC_a$  mayores que 0,672 son rechazables y es impropcedente continuar los cálculos. En este caso se encuentran las parejas de valores  $a = 5$  y  $b = 7$ ;  $a = 4$  y  $b = 7$ ;  $a = 3$  y  $b = 6$ .

En segundo lugar  $C_b$  no puede ser mayor que 0,032M, que es la concentración de molibdato inicial. Asimismo estos casos son rechazables. Así ocurre con las parejas de valores  $a = 5$ ,  $b = 6$  y  $a = 4$ , y  $b = 5$  y  $a = 3$  y  $b = 5$ .

De todo esto se deducen como valores más probables  $a = 4$  y  $b = 6$ , porque las parejas de valores  $a = 6$ ,  $b = 7$  y  $a = 2$ ,  $b = 5$  dan densidades ópticas demasiado elevadas. Se ha supuesto  $C_a = 0,030$  valor que

se debe corregir con nuevos tanteos.

Los cálculos para  $b = 6$  y  $a = 4$  son como siguen:  $(b-a)(4+a) = 16$      $x = 0,032$

<u><math>C_a</math></u>	<u><math>[SCN']</math></u>	<u><math>aC_a</math></u>	<u><math>[SCN'] + aC_a</math></u>
0,030	0,480	0,120	0,600
0,028	0,448	0,112	0,560
0,031	0,496	0,124	0,620
0,032	0,512	0,128	0,640
<hr/>			
<u><math>0,672 - ([SCN'] + aC_a)</math></u>		<u><math>C_b</math></u>	<u><math>C_a + C_b</math></u>
0,072		0,012	0,042
0,112		0,019	0,047
0,052		0,009	0,040
0,032		0,005	0,037

Cálculos para  $b = 6$  y  $a = 4$      $x = 0,030$      $C_{SCN'} = 0,680$

<u><math>C_a</math></u>	<u><math>[SCN']</math></u>	<u><math>4C_a</math></u>	<u><math>[SCN'] + 4C_a</math></u>
0,029	0,464	0,116	0,580
0,030	0,480	0,120	0,600
<hr/>			
<u><math>0,68 - ([SCN'] + 4C_a)</math></u>		<u><math>C_b</math></u>	<u><math>C_a + C_b</math></u>
0,100		0,016	0,045
0,080		0,013	0,043

Cálculos para  $x = 0,035$      $C_{SCN'} = 0,660$

<u>C<sub>a</sub></u>	<u>[SCN<sup>-</sup>]</u>	<u>4C<sub>a</sub></u>	<u>[SCN<sup>-</sup>]+C<sub>a</sub></u>	<u>0,66-[SCN<sup>-</sup>]+4C<sub>a</sub></u>	<u>C<sub>b</sub></u>	<u>C<sub>a</sub>+C<sub>b</sub></u>
0,035	0,560	0,140	0,700	-	-	-
0,034	0,544	0,136	0,680	-	-	-
0,033	0,528	0,132	0,660	-	-	-
0,032	0,512	0,128	0,640	0,020	0,003	0,035

En los tres primeros casos de estos cálculos los C<sub>b</sub> saldría negativo. Cosa imposible; por eso no se ha seguido. De todos estos valores el que mejor coincide es el último, y con éste se continúan los cálculos. Es decir que la situación del máximo es la siguiente:

$$x = 0,035 \quad (7 \text{ ml de molibdato amónico } 0,5M)$$

$$c_4 = 0,032 \quad D_{\text{máx}} = 0,870 \quad \text{tomando } k_4 = \frac{0,3}{0,1} = 3$$

$$c_6 = 0,003 \quad D_4 = 0,032 \times 3 = 0,096$$

$$D_6 = 0,870 - 0,096 = 0,774$$

$$k_6 = \frac{0,774}{0,003} = 258 \quad k = \frac{0,032 \times (0,512)^2}{0,003} = 2,97$$

### 3b) Discusión de la gráfica II

Sobre dicha gráfica se efectúan los siguientes cálculos:

Concentración de ácido = 0,2N (igual-  
qua en la gráfica I).

Concentración de molibdato = 0,02M (constante).

Concentración de tiocianato = 0,02 x -  
(siendo x el número de ml de tiocianato 2M).

$D = D_4 + D_6$  (válida a partir de un cierto valor de x).

$$C_4 = C_{Mo} - C_6$$

$$D = k_4 C_4 + k_6 C_6 = k_4 (C_{Mo} - C_6) + k_6 C_6$$

$$D = k_4 C_{Mo} + (k_6 - k_4) C_6 \quad (1)$$

Aplicando la ley de acción de masas, queda

$$K = \frac{C_4 [SCN^-]^2}{C_6}$$

de donde

$$C_6 = \frac{C_4}{K} \cdot [SCN^-]^2 = \frac{C_{Mo} - C_6}{K} [SCN^-]^2$$

$C_6$  es muy pequeña y se puede despreciar frente a  $C_{Mo}$  y por tanto la ecuación anterior se puede poner aproximadamente

$$C_6 = \frac{C_{Mo}}{K} [SCN^-]^2 \quad (2)$$

Sustituyendo en la ecuación (1) queda:

$$D = k_4 C_{Mo} + (k_6 - k_4) \frac{C_{Mo}}{K} [SCN^-]^2 \quad (3)$$

En estas condiciones se cumplirá que

$$D_{SCN^-} = [SCN^-] + 4C_4 + 6C_6$$

El término  $6C_6$  es pequeño = se puede despreciar. Y por tanto se puede poner

$$[SCN^-] = C_{SCN^-} - 4C_{Mo}$$

y sustituyendo en la ecuación (3) queda

$$D = k_4 C_{Mo} + (k_6 - k_4) \frac{C_{Mo}}{K} (C_{SCN^-} - 4C_{Mo})^2 \quad (4)$$

Es decir que a partir de un cierto valor de  $x$ , la curva de la gráfica II se podrá representar por una ecuación de la forma

$$D = a + b(0,02 x - C)^2$$

que es una parábola. El valor de  $C$  viene impuesto por las condiciones de trabajo y debe ser  $C = 4 \times 0,02 = 0,08$ .

Los valores de  $a$  y  $b$  se pueden determinar tomando dos puntos de la curva experimental en los que  $x$  y  $D$  sean conocidos. Tomando, por ejemplo, los puntos en los que los valores son  $x_1 = 15$  y  $x_2 = 25$  para los cuales sus densidades ópticas respectivas son  $D_1 = 0,260$  y  $D_2 = 0,510$  se obtienen las ecuaciones si-

guientes:

$$0,260 = a + 0,0484b$$

$$0,510 = a + 0,1764b$$

conduncentes a calcular los valores de  $a$  y  $b$ . Resolviendo el sistema se tiene

$$a = 0,166$$

$$b = 1,95$$

Si se toman los puntos  $x_1 = 15$ ;  $x_2 = 28$  ( $D_1 = 0,260$  y  $D_2 = 0,610$ ) sale

$$0,610 = a + 0,2304b$$

$$0,260 = a + 0,0484b$$

$$a = 0,167$$

$$b = 1.92$$

Como se ve estos valores coinciden con los anteriores dentro de unos errores aceptables.

Como se trata en el segundo caso de valores de  $x$  más alejados, se toman los segundos. Por tanto para la curva de la gráfica II se puede escribir

$$D = 0,167 + 1,92(0,02x - 0,08)^2 \quad (5)$$

En la tabla siguiente se dan los valores de  $D$  calculados con la ecuación propuesta y los medidos en el espectrofotómetro, observándose una concordancia

bastante aceptable.

Comparando las ecuaciones (4) y (5) resulta

$$0,167 = k_4 C_{Mo} \quad (6)$$

$$1,92 = \frac{K_6 - K_4}{K} C_{Mo} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que  $C_{Mo} = 0,02$ , se deduce que

$$K_4 = \frac{0,167}{0,02} = 8,35$$

Este valor de  $K_4$  ofrece una garantía mayor el que se calculó al haber el estudio de la gráfica I, a molibdeno y tiocianato variables. Si se acepta como bueno el valor de  $K_4$  se debe revisar el cálculo - allá efectuado y resulta:

$$x = 0,035 \quad D_{\max} = 0,870$$

$$C_4 = 0,032 \quad D_4 = 0,032 \times 8,35 = 0,267$$

$$C_6 = 0,003 \quad D_6 = 0,870 - 0,267 = 0,603$$

Por tanto

$$K_6 = \frac{0,603}{0,003} = 201$$

$$K = \frac{0,032}{0,003} (0,544)^2 = 3,16$$



Comprobación de la ecuación (5)

<u>x</u>	<u>0,02x</u>	<u>0,02x - 0,08</u>	<u>(0,02x - 0,08)<sup>2</sup></u>	<u>1,92(0,02x - 0,08)<sup>2</sup></u>	<u>D calculada</u>	<u>D real</u>
11	0,22	0,14	0,0196	0,038	0,205	0,180
12	0,24	0,16	0,0256	0,049	0,216	0,195
13	0,26	0,18	0,0324	0,062	0,229	0,210
14	0,28	0,20	0,0400	0,077	0,244	0,230
15	0,30	0,22	0,0484	0,093	0,260	0,255
16	0,32	0,24	0,0576	0,111	0,278	0,285
17	0,34	0,26	0,0676	0,130	0,297	0,310
18	0,36	0,28	0,0784	0,151	0,318	0,330
19	0,38	0,30	0,0900	0,173	0,340	0,340
20	0,40	0,32	0,1024	0,197	0,364	0,354
21	0,42	0,34	0,1156	0,222	0,389	0,390
22	0,44	0,36	0,1296	0,249	0,416	0,435
23	0,46	0,38	0,1444	0,277	0,444	0,460
24	0,48	0,40	0,1600	0,307	0,474	0,480

Comprobación de la ecuación (5) (Continuación)

<u>x</u>	<u>0,02x</u>	<u>0,02x - 0,08</u>	<u>(0,02x - 0,08)<sup>2</sup></u>	<u>1,92(0,02x - 0,08)<sup>2</sup></u>	<u>D calculada</u>	<u>D real</u>
25	0,50	0,42	0,1764	0,339	0,506	0,510
26	0,52	0,44	0,1936	0,372	0,539	0,540
27	0,54	0,46	0,2116	0,406	0,573	0,570
28	0,56	0,48	0,2304	0,442	0,609	0,610
29	0,58	0,50	0,2500	0,480	0,647	0,640
30	0,60	0,52	0,2704	0,519	0,686	0,675

3e) Discusión de la gráfica IV

Las concentraciones iniciales de tiocianato y ácido son muy grandes y se pueden suponer constantes en toda la serie. Por tanto se puede escribir:



como  $\text{SCN}^-$  es constante,  $q$  no se puede calcular aquí. Aplicando la ecuación.

$$\frac{[\text{Mo}^{6+}]_1^r [\text{SCN}^-]_1^q}{[\text{Complejo}]_1} = \frac{[\text{Mo}^{6+}]_2^r [\text{SCN}^-]_2^q}{[\text{Complejo}]_2}$$

La concentración de complejo será proporcional a la densidad óptica. Tomando por ejemplo a  $\lambda = 460 \text{ m}\mu$  y  $[\text{Mo}^{6+}] = 0,01\text{M}$  y  $[\text{Mo}^{6+}] = 0,005\text{M}$  queda

$$\frac{0,01^r 0,8^q}{k.0,285} = \frac{0,005^r 0,8^q}{k.0,205}$$

o sea

$$\left( \frac{0,010}{0,005} \right)^r = \frac{0,285}{0,205}$$

$$r \log 2 = \log 0,285 + \text{colog } 0,205 = \bar{1},45 + 0,69 = 0,14$$

$$r = \frac{0,14}{0,30} = 0,47$$

luego \* se puede tomar igual a  $\frac{1}{2}$ .

### 3d) Discusión acerca de la gráfica VIII

Teniendo en cuenta que la curva correspondiente al ácido va por encima al principio, se puede afirmar que para concentraciones bajas es más importante la influencia del ácido que la del tiocianato y para las altas a la inversa. Llamemos x al coeficiente del molibdeno, y al de tiocianato y z al del ácido. Se ha de cumplir:

$$\frac{[\text{MoO}_4^{n-}]^x [\text{SCN}']^y [\text{H}']^z}{[\text{Complejo}]} = K$$

Para calcular x operamos a concentración constante tanto de tiocianato como de ácido (apartado 3c)  $x = \frac{1}{2}$ .

Para el cálculo de y se opera de forma análoga tomando las concentraciones de molibdato y ácido constante.

Para concentración de tiocianato 0,10 N sale D = 0,155 y para 0,20N, d = 0,310

$$\frac{[1/4 \times 10^{-2}]^x (0,20)^y (0,20)^z}{k.0,310} = \frac{[1/4 \times 10^{-2}]^x (0,10)^y (0,20)^z}{k. 0,155}$$

$$\left(\frac{0,20}{0,10}\right)^y = \frac{0,310}{0,155} \quad 2^y = 2 \text{ de donde } y = 1$$

Cálculo de  $z$ : para 0,20 N,  $D = 0,335$  y para 0,10N

$$D = 0,237$$

$$\left(\frac{0,20}{0,10}\right)^z = \frac{0,335}{0,237} \quad z = \frac{\log 335 - \log 237}{\log 2} = \frac{2,52 - 2,37}{0,30} =$$

$$= \frac{0,15}{0,30} = \frac{1}{2}$$

Luego salen  $x = \frac{1}{2}$   $y = 1$   $z = \frac{1}{2}$ , que es lo mismo que decir que los coeficientes son 1 para molibdeno, 2 para tiocianato y 1 para el ácido que está de acuerdo con las conclusiones sacadas en los apartados anteriores.

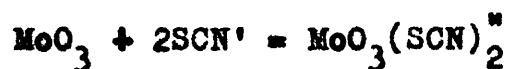
### 3a) Discusión de las gráficas XIII

Estas gráficas muestran la valoración volumétrica del molibdato solo o con tiocianato, con ácido sulfúrico. En primer lugar se observa en las tres curvas un solo salto de pH. El punto de equivalencia en el caso del molibdato prácticamente está en el punto de relación de molibdato a ácido 1:1 (5 c.c. de ácido) y con tiocianato un poco antes. Remitiéndonos al apartado anterior se observa que los coeficientes del molibdato y del ácido salen iguales, lo cual está de acuerdo con la forma de esta gráfica. El hecho de que en presencia de tiocia-

nato el salto aparezca un poco antes, indica que el tiocianato actúa en la formación del complejo y que el hecho de que el desplazamiento sea pequeño relativamente está de acuerdo con las medidas espectrofotométricas (gráfica VIII) de que al principio, la curva del ácido está por arriba de la del tiocianato. La dificultad ahora estriba en saber de qué anión de molibdeno se ha perdido. Hay que ajustar la reacción con un molibdeno, dos tiocianatos y un hidrógeno. Por analogía con cromatos y dicromatos, se puede pensar en la formación de molibdatos o dimolibdatos. El hecho de que el aumento de la concentración de tiocianato provoque antes la precipitación de anhídrido molíbdico, parece indicar que en la reacción entre el molibdato y el ácido, considerada aisladamente, la formación de anhídrido es la última etapa y teniendo en cuenta la equivalencia de ácido a molibdeno, se podría poner así:



Como luego reaccionan dos tiocianatos, una hipótesis aceptable sería que la reacción transcurre de la siguiente forma:



Esta sería la primera etapa. Luego, como ya se ha visto, entra más tiocianato a formar parte del

complejo y lo más probable es que la fórmula tenga menos oxígenos, como por ejemplo  $\text{MoO}_2(\text{SCN})_4^{\text{II}}$  y  $\text{MoO}(\text{SCN})_6^{\text{II}}$

### 3e) Discusión de las valoraciones volumétricas

En primer lugar consideramos la reacción con hidrazina. Este reductor reduce al molibdeno de valencia seis a cinco. Si la concentración de molibdeno es relativamente pequeña, la reducción es cuantitativa. Pero la tendencia a formar azul de molibdeno que como ya se ha indicado forman un complejo de molibdeno en valencias seis y cinco por acción de masas a concentración alta de valencia seis, por eso para concentraciones altas la reducción ya no es cuantitativa. El hecho de que al valorar el azul de molibdeno se obtengan valores muy dispersos, indica que no se trata de una reacción cuantitativa.

También se ha hecho constar que el exceso de hidrazina no se elimina totalmente y lo que justifica el hecho de que con dicromato se obtengan cifras bastante correctas y no con permanganato ya que como el permanganato es algo más oxidante que el dicromato, el exceso de hidrazina consume en estas condiciones permanganato y no dicromato.

Respecto a las reducciones con mercurio, las valoraciones revelan que en presencia de tiocianato

se reduce el molibdeno en dos etapas. Una de valencia seis a cinco bastante rápida y otra de cinco a cuatro bastante lenta. Con sales mercuriosas el proceso es parecido. El hecho de que las medidas espectrofotométricas tengan valores crecientes al aumentar la cantidad de reductor hasta la relación de mercurioso a molibdato de 1:1 indica claramente su equivalencia. Los resultados son inseguros a partir de este punto debido a que el ión mercurioso en exceso es capaz de dismutar en presencia de tiocianato y esta dismutación trae como consecuencia la precipitación de mercurio metálico negro que perturba la medida espectrofotométrica.

Respecto a la reacción entre molibdato y tiocianato se ha podido comprobar que la relación molar es 1:1. La reacción según todas las posibilidades debe ajustarse así:



Esta reacción no transcurre de forma cuantitativa por lo cual no se han podido hacer cálculos análogos a los anteriores para determinar índices de coordinación de los complejos rojos.

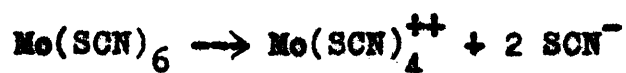


## CONCLUSIONES

- 1 - El anión tiocianato se coordina con el molibdeno (VI) en solución ácida dando lugar a la formación de una serie de complejos amarillos. Para que se observe la formación de estos complejos, la normalidad del ácido ha de ser igual o mayor que la molaridad del molibdeno.

Estos complejos son poco estables y la reacción no es cuantitativa ni aun cuando se añade un exceso grande de tiocianato.

En los cálculos realizados sobre los resultados de medidas espectrofotométricas se ha encontrado el siguiente valor para la constante del equilibrio, a una concentración de ácido sulfúrico 0,2N.



$$K = \frac{[\text{Mo(SCN)}_4^{++}] [\text{SCN}^-]^2}{[\text{Mo(SCN)}_6]} = 3,16$$

- 2 - El complejo amarillo sigue la ley de Beer con respecto a la concentración de tiocianato, para valores bajos de esta concentración y por lo tanto es posible establecer un método colorimétrico útil para determinar pequeñas concentraciones de este anión.
- 3 - Se ha comprobado que la concentración de ácido ejerce una gran influencia sobre la intensidad de la coloración del complejo amarillo.

Para concentraciones bajas, la influencia de la concentración del ácido es mayor que la de la concentración del tiocianato; en cambio para concentraciones más elevadas el efecto es inverso.

La precipitación de ácido molíbdico al ir aumentando la acidez de una solución de molibdato alcalino se produce antes si existe tiocianato en la solución.

Estos hechos parecen demostrar que la reacción de formación de complejos entre el mo-

libdeno (VI) y el tiocianato, requieren la formación previa de formas ácidas del anión molibdato.

- 4 - El molibdeno en sus valencias inferiores (V y IV) también forma complejos con el anión tiocianato. Estos complejos son de color rojo, y aunque no son muy estables, lo son más que los complejos amarillos.

Como consecuencia, el poder oxidante del molibdeno (VI) se exalta por la presencia de tiocianato.

Se han estudiado las reacciones entre el sistema molibdato-tiocianato y distintos reductores habiendo encontrado que la reacción se produce, provocando el paso de la solución amarilla a roja con los reductores siguientes: hidrazina, tiosulfato, sales ferrosas, mercurio, sales mercuriosas y ácido fórmico.

En cambio, la reacción sigue otros caminos más complicados con aluminio y cinc por reducirse el propio tiocianato.

No se produce reacción con sulfite y arsenito.

- 5 - En todos los casos, el nitrato de plata precipita cuantitativamente el tiocianato de la solución. De este hecho se ha sacado partido en los análisis de tiocianato y en las valoraciones oxidimétricas reg

lizadas para comprobar el grado de oxidación del molibdeno.

- 6 - La acción del mercurio metálico y de las sales mercuriosas se ha estudiado detenidamente por sus posibles aplicaciones analíticas.

El mercurio en una primera etapa actúa rápidamente pasando el molibdeno a su valencia cinco. Este hecho puede tener aplicaciones analíticas para valorar el molibdeno (V) con dicromato, - pudiéndose utilizar el color rojo del complejo como autoindicador.

Si se le deja más tiempo actúa lentamente pasando el molibdeno a su valencia cuatro, como se demuestra por las valoraciones oxidimétricas.

Hemos comprobado que los iones mercurícos actúan como catalizadores en la oxidación del molibdeno (V) al (VI), tanto con dicromato como con permanganato.

- 7 - El tiocianato reduce el molibdeno (VI) a su valencia cinco, pasando él a ditiocianógeno que se desprende como un gas amarillo. La reducción en medio ácido sulfúrico concentrado y frío es rápida. Si el ácido es diluido el proceso es lento y puede durar varios días. Con ácido 1,5N a temperatura de ebullición

ción se obtiene una reducción rápida pero el tiocianato sobrante no es suficiente para formar el complejo rojo perceptible a simple vista, hasta que la relación de tiocianato inicial a molibdato sea 4,5 . Operando a temperatura regulada de 80-90° para una acidez 0,5N y con una relación de tiocianato a molibdato 1:2, prácticamente no se reduce - en tres horas o menos. Para la relación 1:1 se llega a un 13,9% de molibdato reducido en tres horas. Para la relación 2:1 se llega al 20,6% también en tres horas. Para una relación 4:1 se llega al 25,8% y para una relación 8:1 se llega al 87,7%. Esta reducción no llega a ser cuantitativa.

- 8 - El cloruro mercurioso sólido actúa sobre el sistema molibdeno-tiocianato, provocando la reducción y el paso de amarillo a rojo, al mismo tiempo que él se disuelve.

Aprovechando esta propiedad se propone un método para el reconocimiento cualitativo de las sales mercuriosas, que se puede utilizar en la marcha analítica de cationes.

Igualmente se sugiere como una posibilidad para la determinación de sales mercuriosas en solución muy diluida.

- 9 - Cuando se emplea el sulfato ferroso como reductor se obtiene un doble efecto en cuanto a la intensidad

de coloración, pues al rojo del complejo de molibdeno se suma el rojo del complejo de hierro (III) y el tiocianato.

Se ha comprobado que se cumpla la ley de Beer para pequeñas concentraciones de molibdeno, por lo que se sugiere un método colorimétrico para molibdeno sin extracción con disolvente.

10 - A partir del complejo rojo molibdeno-tiocianato se puede precipitar bien el sulfuro de molibdeno. Se alcaliniza con amoníaco, hasta decoloración. Se pasa corriente de sulfhídrico hasta color rojo de la tiosal y luego se acidula.

El precipitado de sulfuro de molibdeno, así obtenido no es coloide y la precipitación es cuantitativa, quedando por tanto la solución que filtra incolora y no azul, como ocurre en las condiciones ordinarias de trabajo.

## B I B L I O G R A F I A

- 1 - F.P. Treadwell  
Tratado de Química Analítica  
Editorial M. Marín, Barcelona (1931)
- 2 - D.F. Clausen y J.H. Shroyer  
Anal. Chem. 20, 925 (1948)
- 3 - F.B. Schirmer, L.F. Audrieth, S.T. Gross, D.S.  
McClellan y L.J. Seppi  
J. Am. Chem. Soc. 64, 2543 (1942)
- 4 - P. Souchay y S. Ostrowetsky  
Compt. rend, 250, 4168-70 (1960)
- 5 - K. Tanaka  
Bunseki Kagaku 9,700-4 (1960) (C.A.55-(1961)-26831 a)

- 6 - L.B. Kristaleva  
Tr. Tomskogo Gos. Univ., Sr. Khim. 154, 275-7  
(1962) (C.A. 60-(1964)-4790 e)
- 7 - Teruo Kasukawa  
Meiji Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku No 11,3-6  
(1960)  
(C.A.55-(1961)-14171 b).
- 8 - Robert H. Campbell y M.G.Mellon  
Anal. Chem. 32, 54-7 (1960)
- 9 - Karl Schriever  
Deut. Apotheker-zt 100 N02,35 (1960)
- 10 - Clarence M. Callahan, Stephen C. Forti y Jhon R. Lai  
Anal. Chem. 32, 635-7 (1960)
- 11 - Teru Yuasa  
Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku 54, 116-120 (1959)  
(Anal. Abstr. 7-(1960)-1312)
- 12 - J.B. Headridge  
Analyst 85, 379-81 (1960)
- 13 - E. Lassener y R. Scharf  
Z. anal. Chem. 167 (2), (1959)
- 14 - E. Lassener y R. Scharf  
Z. Anal. Chem. 168, 429-33 (1959)



- 15 - A.I. Busev y Fang Chang  
Zhur. Anal. Khim. 15, 455-462 (1960)(C.A. 55 -  
-(1961)-8151 i).
- 16 - A.I. Busev y Fang Chang  
Vestnik. Moskow Univ. Ser. II, Khim, 16 No 2,36-  
-40 (1961)(C.A. 55-(1961)-25596 a).
- 17 - H. Grubitsch, K. Halvorsen y G. Schindler  
Z. anal. Chem. 173, 414-420 (1960)
- 18 - M.Y. Farah y S.Z. Mikhail  
Z. anal. Chem. 166 (1), 24-31 (1959)
- 19 - A.J. Hegedus y J. Neugebauer  
Z. anorg. y allgem. Chem. 305, 216-26 (1960)
- 20 - A.I. Busev y Gyn Li  
Zhur. Anal. Chim. 14, 668-76 (1959)(C.A. 54 -  
-(1960)-11814 g).
- 21 - A.I. Lazarev y V.I. Lazareva  
Zavodskaya Lab. 24, 798-800 (1958)(C.A.55-  
-(1961)-237 a).
- 22 - N.D. Sadzhaya y L. Petruzashvili  
Gos. Pedagog. Inst. 11,673-677 (1957)(Anal.  
Abstr. 6-(1959)-2124)

- 23 - Hidehiro Goto, Yachiyo Kakita y Michico Namiki  
Nippon Kagaku Zasshi 82, 580-6(1961)(C.A. 55-  
-(1961)-20778 b).
- 24 - R.H.Chatterjee  
J. Sci. and Ind. Research (India) 19C,154-5 (1960)  
(C.A.55-(1961)-1289 d).
- 25 - G.W. Goward y R.M. Burd  
U.S.Atomic Energy Comm. Rep. Wapd-CTA (GLA)-192  
Mar. 17, (1957) 4pp.
- 26 - R. Gallego y T. Jolin  
Anales de Edafologia y Fisiologia vegetal, Tomo  
XVII - Madrid (1958)
- 27 - N.K. Podbereskaya  
Nauch-Issled. Inst. Mineral'n Syr'ya No 2,232-5  
(1960)(C.A. 60-(1964)-2321 d).
- 28 - Hiroshi Nishida  
Bunseki Kagaku 12, 567-8 (1963)(C.A.59-(1963)  
-9315 a).
- 29 - B.E. Reznik y N.A. Bidnyak  
Dopovid Akad Nauk. Ukr. RSR No 2,216-18 (1962)  
(C.A.57-(1962)-281 h).
- 30 - B.E. Reznik, G.M. Gauzburg y V.V. Sachko  
Zavedsk. Lab 28, 277-8(1962)(C.A.57-(1962)-4024 1)

- 31 - B.E. Reznik y G.M. Gauzburg  
Ukr. Khim. Zhur. 28, 115-117 (1962)(Abstr. 10 - (1963)-1006).
- 32 - A.I. Lazarev  
Zavodskaya Lab. 26, 935-8 (1960)(C.A.54-(1960)-24121 d).
- 33 - G.S. Rao y S.N. Banerji  
Proc. Natl. Acad. Sci., India Sect. A 28, Pt 4.208 13(1959) (C.A.54-(1960)-24078 f).
- 34 - G.S. Rao y S.N. Banerji  
Proc. Natl. Acad. Sci., India Sect. A 28, Pt 4,225 8(1959)(C.A.54-(1960)-24078 g).
- 35 - K.B. Yatsimirskii y I.I. Alekseeva  
Zhur. Neorg. Khim. 4, 818-22 (1959)(C.A.54-(1960)-7394 f).
- 36 - K.V.R. Chari, D.V.S. Jain y R.P. Mitra  
J.Sci. Ind. Research (India) 20B, 130-1 (1961)  
(C.A. 55-(1961)-20743 f).
- 37 - K.V.R. Chari, D.V.S. Jain y R.P. Mitra  
J.Sci. Ind. Research (India) 20B, 294-5(1961)  
(C.A. 56-(1962)-1124 i)
- 38 - A.I. Busev y Gyn Li  
Vestnik Moskov. Univ. Ser. II 25, No2,73-5(1960)  
(C.A. 55-(1961)-237 d).

- 39 - A.I. Busev y Gyn Li  
Zhur. Anal. Khim. 15, 191-19 (1960)(C.A.54-(1960)  
-16279 h).
- 40 - G. Gopala Rao, Seetamaraju Sagi y Suryanarayana  
Z. Anal. Chem. 169, 248-53 (1959)
- 41 - G. Gopala Rao y Seetamaraju Sagi  
Talanta 10, 169-74 (1963)
- 42 - G. Gopala Rao y L.S.A. Dikshitulu  
Talanta 10, 1023-9 (1963)
- 43 - M. Suryanarayana y G. Gopala Rao  
Z. anal. Chem. 173, 353-358 (1960)
- 44 - Seetaramaraju Sagi y G. Gopala Rao  
Z. anal. Chem. 189, 229-43 (1962)
- 45 - H. Hahn y K. Grasshoff  
Z. anal. Chem. 173, 29-35 (1960)
- 46 - Klaus Grasshoff y H. Hahn  
Z. anal. Chem. 173, 198-208 (1960)
- 47 - K. Grasshoff y H. Hahn  
Z. Anal. Chem. 180, 18-31 (1961)
- 48 - H. Hahn y R. Wagenknecht  
Z. anal. Chem. 182, 343-57 (1961)

- 49 - K. Grasshoff y H. Hahn  
Z. anal. Chem. 186, 132-147 (1962)
- 50 - K. Grasshoff y H. Hahn  
Z. anal. Chem. 186, 147-153 (1962)
- 51 - D.L. Manning, R. G. Ball y Oscar Menis  
Anal. Chem. 32. 1247-50 (1960)
- 52 - C.H. Holten  
Acta Chem. Scand. 15, 943-5 (1961)
- 53 - Masao Kawahata, Heiichi Mochizuki y Rokuro Kagiya  
ma  
Japan Analyst 8,25-30 (1959) (Anal. Abstr.7-(1960)  
-145)
- 54 - M. Habroetl  
Hutn. Listy 14,324-5(1959) (Anal. Abstr. 7-(1960)  
-144)
- 55 - Yoshiaki Miura  
Japan Analyst 8,5-9 (1959) (Anal. Abstr.7-(1960)  
-47)
- 56 - G.S. Deshmukh y J.B. Srivastava  
Z. anal. Chem. 176, 28-34 (1960)
- 57 - Masao Kawahata, Heiichi Mochizuki, Rokuro Kagiya  
Kazuma Irikara

Bunseki Kagaku 11,317-21 (1962) (C.A. 57-(1962)  
-33 1)

- 58 - N.A. Lektorskaya y N.P. Kovalenko  
Fiz-Khim. Metody Analiza i Kontrolya Proizv.28-32  
(1961)(C.A. 57-(1962)-4024 g).
- 59 - V.T. Athavale, R. Kalyanaraman y K.A. Khasgiwale  
Anal. Chim. Acta 29,280-2(1963)
- 60 - Moriji Kurobe, Hiroaki Terada y Nubuo Tajima  
Bunseki Kagaku 11, 767-9 (1962) (C.A. 57-(1962)-  
-9203 f).
- 61 - I.M. Kolthoff y I. Hodara  
J. Electroanal. Chem. 4, 369-381 (1962)
- 62 - J.R. Partington  
Química General e inorgánica  
Editorial Tecnos (Madrid) (1950)
- 63 - Hobart H. Willard y N. Howell Furman  
Análisis químico cuantitativo  
Editorial M. Marín (Barcelona) (1948)
- 64 - F. Burriel Martí y A. Maceira Vidán  
Anal. Chim. Acta 26, 163-7 (1962)